

# **Elektrochemische Synthese von Lithium-, Silizium- und Germanium-Nanostrukturen in ionischen Flüssigkeiten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Anne Willert**

aus Rostock

Genehmigt von der  
Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

28.07.2015

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. Gunther Brenner

Hauptberichterstatter

Prof. Dr. rer. nat. Frank Endres

Mitberichterstatter

Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	
<b>2.1 Überblick zu Lithium-Ionen-Batterien.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Anodenmaterialien .....	3
2.1.2 Kathodenmaterialien .....	4
2.1.3 Elektrolyt.....	5
<b>2.2 Ionische Flüssigkeiten.....</b>	<b>5</b>
<b>3 Methoden</b>	
<b>3.1 Zyklische Voltammetrie .....</b>	<b>8</b>
<b>3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive</b>	
<b>Röntgenspektroskopie (EDX).....</b>	<b>10</b>
<b>3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....</b>	<b>11</b>
<b>4 Experimentalteil</b>	
<b>4.1 Synthese makroporöser Lithiumstrukturen .....</b>	<b>12</b>
<b>4.2 Synthese von Lithium-Nanoröhrchen.....</b>	<b>14</b>
4.2.1 XPS-Messungen an Lithium-Nanoröhrchen .....	15
<b>4.3 Synthese von Silizium-Nanodrähten.....</b>	<b>16</b>
<b>4.4 Synthese von Germanium-Nanoröhrchen.....</b>	<b>17</b>
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	
<b>5.1 Abscheidung von Lithium-Nanostrukturen.....</b>	<b>19</b>
5.1.1 Makroporöse Lithiumstrukturen.....	19
5.1.2 Lithium-Nanoröhrchen.....	30
5.1.3 XPS-Messungen an Lithium-Nanoröhrchen .....	40

---

5.2	Silizium-Nanodrähte .....	43
5.3	Germanium-Nanoröhrchen .....	53
6	Zusammenfassung.....	56
7	Ausblick .....	58
	Literaturverzeichnis.....	59
	Anhang .....	64
	Publikationen .....	74

---

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1:</b> Schematische Darstellung der Strukturen verschiedener Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten .....	6
<b>Abbildung 3-1:</b> Schematische Darstellung des Potentialverlaufs einer zykovoltammetrischen Messung.....	8
<b>Abbildung 3-2:</b> Darstellung eines Zykovoltammogramms unter Diffusionskontrolle [71].....	9
<b>Abbildung 4-1:</b> Schematische Darstellung der elektrochemischen Synthese von makroporösem Lithium .....	13
<b>Abbildung 4-2:</b> Schematische Darstellung des Batterie-ähnlichen Aufbaus der Messzelle .....	13
<b>Abbildung 4-3:</b> Schematische Darstellung der Synthese von Silizium-Nanodrähten.....	17
<b>Abbildung 5-1:</b> CV von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ auf einem mit Polystyrolkugeln bedeckten Kupferblech.....	20
<b>Abbildung 5-2:</b> REM-Aufnahmen von makroporösen Lithiumstrukturen nach der Abscheidung bei $-3,2 \text{ V}$ für 10 Minuten aus $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ .....	21
<b>Abbildung 5-3:</b> REM-Aufnahmen von makroporösen Lithiumstrukturen nach der Abscheidung bei $-3,55 \text{ V}$ für 2 Minuten aus $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ .....	22
<b>Abbildung 5-4:</b> Halbzyklus eines CV von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ auf einem Polystyrolsubstrat, erhitzt bei $100^\circ\text{C}$ für 1,5 h.....	23
<b>Abbildung 5-5:</b> REM-Aufnahmen von Lithium-Hohlkugeln nach Abscheidung bei $-3,14 \text{ V}$ für 9 Minuten nach Aufnahme eines Halbzyklus eines CVs (siehe Abb. 5-4).....	24
<b>Abbildung 5-6:</b> REM-Aufnahmen von Lithium nach Abscheidung bei $-3,14 \text{ V}$ für 9 Minuten nach Aufnahme eines Halbzyklus eines CVs (siehe Abb. 5-4) .....	25
<b>Abbildung 5-7:</b> CVs einer gesättigten Lösung von LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ auf einem mit Polystyrolkugeln bedeckten Kupferblech nach Behandlung mit Luft-Plasma für 10 s .....	26
<b>Abbildung 5-8:</b> REM-Aufnahmen des Lithiums nach der Aufnahme der CVs aus Abb. 5-7.....	27
<b>Abbildung 5-9:</b> REM-Aufnahmen von makroporösen Lithiumstrukturen nach der Abscheidung bei $-3,1 \text{ V}$ für 20 Minuten in einem Batterie-ähnlichen Versuchsaufbau.....	29
<b>Abbildung 5-10:</b> CV der reinen $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm).....	30
<b>Abbildung 5-11:</b> CV von $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm) .....	31
<b>Abbildung 5-12:</b> Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung von Lithium bei $-3,55 \text{ V}$ für 60 Minuten in PC-Membran aus $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ .....	32
<b>Abbildung 5-13:</b> REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei $-3,55 \text{ V}$ für 15 Minuten aus $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ .....	34
<b>Abbildung 5-14:</b> REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei $-3,55 \text{ V}$ für 30 Minuten aus $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ .....	35
<b>Abbildung 5-15:</b> REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei $-3,55 \text{ V}$ für 45 Minuten aus $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ LiTFSI in $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ .....	35

<b>Abbildung 5-16:</b> Schematische Darstellung der Abscheidung von Lithium über die Zeit aus 0,5 mol kg <sup>-1</sup> LiTFSI in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI.....	36
<b>Abbildung 5-17:</b> CV von 0,5 mol kg <sup>-1</sup> LiTFSI in [Py <sub>1,4</sub> ] FSI; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm) .....	38
<b>Abbildung 5-18:</b> REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -4 V aus 0,5 mol kg <sup>-1</sup> LiTFSI in [Py <sub>1,4</sub> ] FSI.....	39
<b>Abbildung 5-19:</b> Vergleich der XPS-Spektren von abgeschiedenen Lithium-Nanoröhrchen .....	41
<b>Abbildung 5-20:</b> CV von 1 mol L <sup>-1</sup> SiCl <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Arbeitselektrode ist eine mit 120 - 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm) .....	43
<b>Abbildung 5-21:</b> CVs von 1 mol L <sup>-1</sup> SiCl <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI auf einer mit Kupfer besputterten Membran (rote Linie) und einem polierten Kupferblech (blaue Linie) .....	44
<b>Abbildung 5-22:</b> REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach potentiostatischer Abscheidung bei -2,9 V für 3 Stunden aus 1 mol L <sup>-1</sup> SiCl <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI .....	45
<b>Abbildung 5-23:</b> REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung aus 1 mol L <sup>-1</sup> SiCl <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Abscheidungspuls bei -2,9 V für 0,2 s; Relaxationsphase bei -0,5 V für 0,8 s .....	46
<b>Abbildung 5-24:</b> REM-Aufnahme mit Markierung der Messpunkte für die EDX-Analysen (links) und Spektrum der EDX-Messung an Punkt 1 (rechts) .....	47
<b>Abbildung 5-25:</b> REM-Aufnahme mit Markierung der Messpunkte für die EDX-Analysen (links) und Spektrum der EDX-Messung an Punkt 2 (rechts) .....	48
<b>Abbildung 5-26:</b> CV von 0,25 mol L <sup>-1</sup> SiBr <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm) .....	50
<b>Abbildung 5-27:</b> REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung aus 0,25 mol L <sup>-1</sup> SiBr <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Abscheidungspuls bei -1,7 V für 0,2 s; Relaxationsphase bei -0,5 V für 0,8 s .....	51
<b>Abbildung 5-28:</b> REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung aus 0,25 mol L <sup>-1</sup> SiBr <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Abscheidungspuls bei -2,7 V für 0,5 s; Relaxationsphase bei -0,5 V für 1,5 s .....	52
<b>Abbildung 5-29:</b> CV von 0,1 mol L <sup>-1</sup> GeCl <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Arbeitselektrode ist eine mit 120 nm Gold besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm).....	53
<b>Abbildung 5-30:</b> REM-Aufnahmen von Germanium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung aus 0,1 mol L <sup>-1</sup> GeCl <sub>4</sub> in [Py <sub>1,4</sub> ] TFSI; Abscheidungspuls bei -1,55 V für 0,2 s; Relaxationsphase bei -0,2 V für 0,8 s .....	55

---

## Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
AE	Arbeitselektrode
AlCl <sub>3</sub>	Aluminium(III)-chlorid
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetrafluoroborat
[BMIm] <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium
cm	Zentimeter
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen, engl. Carbonnanotubes
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonat
Cu	Kupfer
Cu <sup>I</sup> / Cu <sup>II</sup>	Kupfer (I) / Kupfer (II)-Ion
CV	Zyklovoltammogramm
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
E <sub>Bind</sub>	Bindungsenergie
E <sub>kin</sub>	kinetische Energie
E <sub>p[ox]</sub>	Peakpotential der Oxidationreaktion
E <sub>p[red]</sub>	Peakpotential der Reduktionsreaktion
EC	Ethylencarbonat
[EMIm] <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium
FAP <sup>-</sup>	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
FSI <sup>-</sup>	Bis(fluorosulfonyl)imid
GE	Gegenelektrode
Ge	Germanium
GeCl <sub>4</sub>	Germaniumtetrachlorid
GeNW	Germanium-Nanodrähte, engl. Germanium Nanowire
h	Plancksches Wirkungsquantum
IL	ionische Flüssigkeit
kg	Kilogramm
kWh	Kilowattstunde
L	Liter
Li	Lithium
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lithiumcarbonat
LiCoO <sub>2</sub>	Lithiumcobaltoxid
LiF	Lithiumfluorid

---

LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Lithium-Manganoxid
LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	Lithium-Nickel-Manganoxid
LiNT	Lithium-Nanoröhrchen
LiNW	Lithium-Nanodrähte
Li <sub>2</sub> O	Lithiumoxid
LiOH	Lithiumhydroxid
LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorophosphat
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Lithium-Titanoxid
LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
mA	Milliampere
MCMB	Mesokohlenstoff Mikrokügelchen, engl. Mesocarbon Microbeads
mL	Milliliter
mol	Mol
nm	Nanometer
OCP	Ruhepotential (open circuit potential)
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluorophosphat
Pt	Platin
[Py <sub>1,4</sub> ] <sup>+</sup>	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
[Py <sub>1,4</sub> ] FSI	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imid
[Py <sub>1,4</sub> ] TFSI	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
RE	Referenzelektrode
Ref.	Referenz
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunde
SEI	Solid Electrolyte Interphase
Si	Silizium
SiBr <sub>4</sub>	Siliziumtetrabromid
SiCl <sub>4</sub>	Siliziumtetrachlorid
SiNW	Siliziumnanodrähte, engl. Silicon Nanowire
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
THF	Tetrahydrofuran
TfO	Triflat
V	Volt
ν	Frequenz
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy
μm	Mikrometer

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Der weltweit steigende Bedarf an Energie führte zu Überlegungen, die Nutzung von Umweltenergie (Wind, Sonne) auszubauen. Diese Energien werden jedoch nur diskontinuierlich erzeugt, abhängig davon ob Wind weht oder die Sonne scheint, so dass deren Speicherung und bedarfsgerechter Abruf grundsätzlich von Interesse sind. In Lithium-Batterien kann derart erzeugte Energie grundsätzlich zwischengespeichert werden. Ein anderer wesentlicher Aspekt, der die Forschung der Lithium-Batterien intensiv vorantreibt, ist die Entwicklung von Elektrofahrzeugen (EVs) und Plug-in Hybrid Elektrofahrzeugen (PHEVs). Vor dem Hintergrund, dass aktuelle Lithium-Ionen-Batterien eine Leistungsdichte von  $3 \text{ kW kg}^{-1}$  erreichen, würde bereits eine 100 kg schwere Batterie einen Kleinwagen leicht antreiben können. Bereits heute sind Lithium-Batterien in unser alltägliches Leben, vor allem in mobilen Geräten wie z.B. Laptops und Smartphones, integriert. Um jedoch der steigenden Nachfrage auf dem Weltmarkt, speziell für großtechnische Anwendungen, gerecht zu werden, bedarf es einer Optimierung der Batterieperformance hinsichtlich Langzeitstabilität, Energiedichte, Sicherheit und insbesondere der Kosten. [1,2]

In den heutigen Lithium-Ionen-Batterien sind Graphit als Anode und Lithium-Cobaltoxid als Kathode verbaut, die bei einer Zellspannung zwischen 4,2 V (Ladeschluss-Spannung) und 3,7 V (Entlade-Spannung) betrieben werden. Der Elektrolyt besteht aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln mit einem Leitsalz und wird von einem Separator aufgenommen, der sich zwischen den beiden Elektroden befindet. Dabei liegt das größte Potential zur Steigerung der Kapazität in der Modifikation der Kathode. Berechnungen von Tarascon et al. zeigen eine Verdopplung der Kapazität bei einer Steigerung der Energiedichte um nur 57 %. Bei den Kathoden tendiert die Entwicklung zu Lithium-Eisenphosphat mit Olivin-Struktur und Hochvoltmaterialien aus Lithium-Mangan-Oxiden dotiert mit verschiedenen Metallen (Ni, Al). [1,2,3]

Die Wahl des Anodenmaterials trägt maßgeblich zur Sicherheit der Batterien bei, da diverse Alterungserscheinungen auf der Anode die Sicherheit entscheidend beeinträchtigen können. [4] Die Sicherheitsrisiken resultieren aus der unerwünschten Abscheidung von Lithium auf der Anode, bei der sich Dendriten aus metallischem Lithium ausbilden können, die bei Kontakt mit der Kathode einen Kurzschluss in der Zelle verursachen. Auf dieses Phänomen wurde man bereits kurz nach der Erfindung der ersten Lithium-Zelle in den 1970er Jahren aufmerksam. Exxon brachte 1972 eine sekundäre Lithium-Batterie heraus, die aus dem zu der Zeit besten Interkalationsmaterial  $\text{TiS}_2$  (Kathode) und metallischen Lithium als Anode aufgebaut war. Dabei wurde beobachtet, dass sich metallisches Lithium mit jedem Lade- und Entladezyklus ungleichmäßig auf der Anode abscheidet und die Ausbildung von Dendriten die Explosionsgefahr der Batterie infolge eines Kurzschlusses erhöht. Daraufhin wurde die Lithiumanode durch eine Aluminiumlegierung ersetzt und das Dendritenwachstum eingedämmt. Damit trat jedoch ein neues Problem auf, das sich bei einem Großteil der Anodenmaterialien wiederfindet. [1,5] Während der Interkalation und der Deinterkalation

von Lithium unterliegen auch die vielversprechenden Anoden-materialien, wie Silizium und Germanium, einer großen Volumenänderung. Diese wird vor allem dann zu einem Problem, wenn es sich zum Beispiel um Dünnschicht-Elektroden handelt und es infolge der Volumenänderung zur Degradation des Anodenmaterials und zum irreversiblen Kapazitätsverlust kommt. [6] Eine Entwicklung, die Teil der Lösung dieses Problems sein kann, ist die Herstellung nanostrukturierter Anoden. Dabei haben sich bislang besonders Nanodrähte hervorgetan, die zur Zeit durch sehr energieintensive Verfahren wie der Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Methode (Vapour-Liquid-Solid, VLS) oder der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) hergestellt werden. [7,8]

In dieser Arbeit soll nun eine weniger energieintensive Herstellung nanostrukturierter Elektroden untersucht werden. Im Fokus steht dabei die elektrochemische Abscheidung der wesentlichen Anodenmaterialien Lithium, Silizium und Germanium aus ionischen Flüssigkeiten. Durch den Einsatz verschiedener Template soll die Wachstumsrichtung während der Abscheidung vorgegeben und somit die Form der abgeschiedenen Materialien bestimmt werden.

Zunächst soll die Synthese strukturierter Lithiumelektroden untersucht werden. Dafür soll die elektrochemische Abscheidung sowohl in eine Matrix aus Polystyrolkugeln als auch in eine Polycarbonat-Membran vorgenommen werden. Der Einsatz der Polystyrolmatrix erfolgt mit dem Ziel, das Lithium in die Zwischenräume der Kugeln abzuscheiden und makroporöse Strukturen entstehen zu lassen. Die Polycarbonat-Membran soll als Templat für die Herstellung von Nanodrähten oder Nanoröhrchen dienen. Zu diesem Zweck wird die Membran so präpariert, dass sie ein leitfähiges Substrat bildet. Während der Abscheidung sollen dann die Poren mit dem jeweiligen Anodenmaterial (Lithium, Silizium, Germanium) gefüllt werden. Nach Auflösen der Membran sollen die Drähte und Röhrchen aus dem entsprechenden Material zurückbleiben. Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten spielt bei den elektrochemischen Abscheidungen eine entscheidende Rolle. Das elektrochemische Stabilitätsfenster über einen breiten Potentialbereich, das einige dieser Flüssigkeiten auszeichnet, ermöglicht die elektrochemische Abscheidung von Elementen wie Lithium direkt aus der Lösung bei Raumtemperatur.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Überblick zu Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien sind heutzutage ein wesentlicher Bestandteil des alltäglichen Lebens. Sie sind die mit am häufigsten verwendeten Energiespeicher für Smartphones, Laptops, MP3-Player und viele andere transportable Geräte. [1]

Die gängigen Lithium-Ionen-Batterien sind aus einer Graphit-Anode, z.B. Mesocarbon microbeads (MCMB), einer Kathode aus Lithium-Metalloxid (z.B.  $\text{LiCoO}_2$ ) und einem organischen Elektrolyten mit einem Lithium-Leitsalz (bspw.  $\text{LiPF}_6$ ) aufgebaut. Ein Separator zwischen den Elektroden nimmt den Elektrolyten auf und soll verhindern, dass es durch Kontakt der beiden Elektroden zu einem Kurzschluss innerhalb der Batterie kommt, was einen Ausfall der Zelle nach sich ziehen kann. Diese Batterien arbeiten in einem Spannungsbereich von 3,7-4,2 V, der durch das Stabilitätsfenster des Elektrolyten bestimmt wird, und erreichen auf Systemebene spezifische Energiedichten zwischen  $0,1 \text{ kWh kg}^{-1}$  und  $0,15 \text{ kWh kg}^{-1}$ . [1,3,9]

Während des wichtigen ersten Lade- und Entladevorgangs einer Batterie erfolgt die Formierung einer schützenden Schicht (Solid Electrolyte Interphase, SEI) auf der Anodenoberfläche, deren Bildung notwendig ist, um die Batterie kinetisch zu stabilisieren und einen stabilen Betrieb über viele Zyklen zu gewährleisten. Die SEI setzt sich dabei aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten und des Leitsalzes zusammen. Alle Zersetzungsprozesse innerhalb der Batterie, ob sie an der Anode oder der Kathode stattfinden, sind stets mit Verlust der aktiven Spezies verbunden und gehen mit einer irreversiblen Reduktion der Kapazität einher. Zudem kann es infolge von Tiefentladung und Überladen der Batterie zu erhöhten Sicherheitsrisiken durch z.B. Gasentwicklung oder Dendritenbildung kommen. [1,9]

Ziel der Forschung ist die Weiterentwicklung der Batterien hinsichtlich Energiedichte, Leistung, Kosten, Lebensdauer und vor allem mehr Sicherheit, was durch die Optimierung der Elektroden und des Elektrolyten erreicht werden kann. [1,9]

#### 2.1.1 Anodenmaterialien

In den kommerziell verwendeten Batterien kommt überwiegend Kohlenstoff als Graphit (z.B. MCMB) zum Einsatz. Auf der Basis dieser Kohlenstoffanoden werden heutzutage unterschiedliche Modifikationen des Kohlenstoffs, wie beispielsweise Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes, CNTs) [10,11] und Graphen [12], auf ihre Kompatibilität im Batterieverbund untersucht. [1,9]

Für höhere Energiedichten wäre Lithium-Metall das favorisierte Anodenmaterial. Auf Grund ihrer Neigung Dendriten auszubilden, sind diese Anoden mit großen Sicherheitsrisiken verbunden und somit momentan nicht für den kommerziellen Einsatz geeignet. [13,14]

Ein geeigneter Ersatz für die Metallanoden könnten Lithiumlegierungen, wie Li-Si und Li-Sn, darstellen. Diese bilden seltener Dendriten, und der Vorteil der höheren Kapazitäten des Lithiums bleibt weiter erhalten. [15-17] Untersuchungen zeigen neben hohen Kapazitäten auch starke Volumenänderung, die nach kurzer Zeit zur Degradation der Elektrode und somit zu Kapazitätsverlusten führt. [18-21] Durch Optimierung der Elektrodenmorphologie hinsichtlich der Herstellung von Nanostrukturen, wie Nanopartikeln, Nanodrähten und anderen Formen, können die Lithiumdiffusion in und aus der Elektrode verbessert und die Volumenänderungen abgefangen werden. [22,23] Beispielsweise können Li-Si-Elektroden eine lange Zyklenstabilität erreichen, wenn sie in geeigneter Modifikation, wie z.B. als Si-C-Komposit, in Form von Nanodrähten oder 3D-porösen Partikeln eingesetzt werden. [7,24-26]

Eine ganz neue Gruppe von Anodenmaterialien basiert auf dem  $\text{TiO}_2$  [27-29] und dem modifizierten  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . [30,31]

### 2.1.2 Kathodenmaterialien

In heutigen Lithium-Batterien wird standardmäßig  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial eingesetzt. Dieses Material ist in Bezug auf sein Vermögen, Sauerstoff freisetzen zu können, mit gewissen Sicherheitsbedenken verbunden. [32]

Bei der Weiterentwicklung von Batteriekathoden haben sich die zwei großen Gruppen der Mn-basierten Materialien (Spinell-Struktur) und der Li-Metall-Phosphate (Olivin-Struktur) als möglicher Ersatz für  $\text{LiCoO}_2$  hervorgetan.[1,9] Materialien wie das  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sind im Vergleich zum  $\text{LiCoO}_2$  besser verfügbar, umweltverträglicher und weisen ähnlich hohe Kapazitäten ( $130 \text{ mAh g}^{-1}$ ) auf.[1,9,33,34] Ebenfalls interessant wäre das  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  mit einer bis zu 30 % höheren Energiedichte als  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und besitzt eine größere Stabilität gegenüber hohen Spannungen (Hochvoltkathode).[1,9,35,36]

$\text{LiFePO}_4$  ist ein vielversprechendes Material der Lithium-Metall-Phosphate und weist sowohl eine akzeptable Kapazität ( $170 \text{ mAh g}^{-1}$ ) als auch ein stabiles Arbeitspotential auf. Der hohe intrinsische Widerstand dieses Materials kann durch Erhöhung der Leitfähigkeit mittels Kohlenstoffbeschichtung gesenkt werden. [1,9,37-39]

### 2.1.3 Elektrolyt

Der Standardelektrolyt für Lithium-Batterien setzt sich aus organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC) oder Dimethylcarbonat (DMC), dem Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  und verschiedenen Additiven zusammen. [1,9]

Hieraus ergeben sich die größten Sicherheitsrisiken innerhalb der Batterie, da die Lösungsmittel einen hohen Dampfdruck besitzen und leicht entzündlich sind. Infolge dieser Eigenschaften und geringer Stabilität im kathodischen Bereich sind sie nicht für den Einsatz in Batterien mit Hochvoltkathoden geeignet. [1,9]

Um die Sicherheit zu erhöhen, werden dem Elektrolyten Flammschutzmittel und bestimmte Redoxverbindungen, die ein Überladen der Batterie verhindern sollen, zugesetzt. Durch die Zugabe zahlreicher anderer Additive soll der Aufbau der SEI unterstützt werden. Darüber hinaus reichen schon geringe Mengen Wasser aus, um  $\text{LiPF}_6$  unter Bildung von HF zu zersetzen, sodass auch hier nach Alternativen, wie beispielsweise dem  $\text{LiTFSI}$ , geforscht wird. [1,40]

Eine vielversprechende Alternative zu den flüssigen Elektrolyten bietet der Einsatz von sogenannten Polymerelektrolyten, beispielsweise dem Polyethylenoxid (PEO), in denen das Leitsalz gelöst wird. [1,9,41-43] Damit könnte vollständig auf flüssige Komponenten im Batterieaufbau verzichtet werden. Eine andere Variante der Polymerelektrolyte stellen die Fest-Flüssig-Hybriden dar. Hierbei nimmt die Membran, z.B. aus Polyvinylidenfluorid (PVdF), den Standardelektrolyten, bestehend aus organischem Lösungsmittel und Leitsalz, in sich auf. [1,9,44,45]

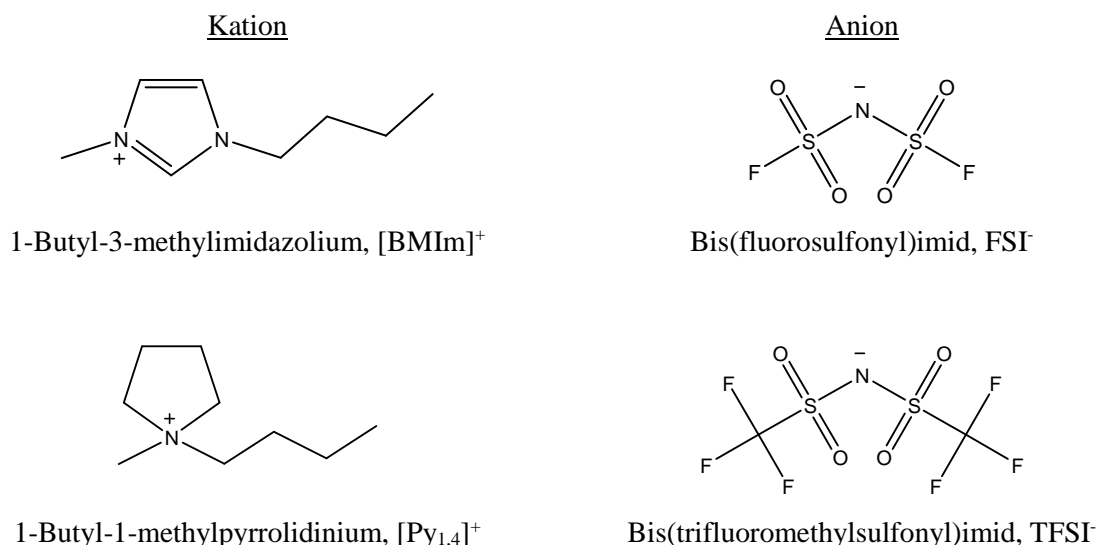
Ihre einzigartigen Eigenschaften machen ionische Flüssigkeiten (ILs) besonders interessant als eine neue Klasse von Elektrolyten. Diese sind zwar nicht in der Lage, den derzeitigen Elektrolyten komplett zu ersetzen, können aber die Eigenschaften des Elektrolyten entscheidend verändern, wenn sie als Additiv dem Standardelektrolyten zugesetzt werden. [46,47]

## 2.2 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten wird eine Klasse von Salzen bezeichnet, die bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  flüssig vorliegen. Bereits 1914 gelang Walden, Ethylammoniumnitrat ( $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3] \text{NO}_3$ ) mit einer Schmelztemperatur von  $12^\circ\text{C}$  herzustellen, und zwar bei der Reaktion von Ethylamin mit konzentrierter Salpetersäure. [48-50] Später wurde durch Hurley und Weir gezeigt, dass sich solch niedrigschmelzende Salze auch aus Mischungen von 1-Ethylpyridiniumchlorid mit Aluminiumchlorid herstellen lassen. [51] Erste systematische Untersuchungen zu den Aluminiumchlorid-basierten

ionischen Flüssigkeiten wurden erst in den 1970er und 1980ern von Hussey [52-54] und Osteryoung [55,56] vorgenommen. Diese ILs werden oft auch als „Ionische Flüssigkeiten der ersten Generation“ bezeichnet. Die Weiterentwicklung und Anwendung dieser Verbindungen wurde dadurch behindert, dass das  $\text{AlCl}_3$  hygroskopisch ist und unter Inertgasbedingungen hergestellt und gelagert werden muss. [48]

In der zweiten Generation von ionischen Flüssigkeiten werden wasser- und luftstabile ILs zusammengefasst, die aus diskreten Ionen aufgebaut sind. Die ersten Vertreter dieser Gruppe basierten auf einem Imidazolium-Kation, beispielsweise 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $[\text{EMIm}]^+$ ), und Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ) oder Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ). [57] Jedoch zersetzen sich derartige ionische Flüssigkeiten unter HF-Bildung langsam in Gegenwart von Wasser. Dass ionische Flüssigkeiten auch außerhalb einer Handschuhbox hergestellt und sicher gelagert werden können, ergab sich im Laufe der letzten Jahrzehnte mit der Synthese einer Vielzahl verschiedener ionischer Flüssigkeiten, die als 3. Generation bezeichnet werden. Einige der am häufigsten verwendeten Anionen dieser ILs sind Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ( $\text{TFSI}^-$ ), Bis(fluorosulfonyl)imid ( $\text{FSI}^-$ ) und Triflat ( $\text{TfO}^-$ ). [48] Beispiele für populäre Kationen und Anionen sind in Abbildung 2-1 dargestellt.



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Strukturen verschiedener Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten

Je nach Anforderung besteht die Möglichkeit, eine ionische Flüssigkeit mit den gewünschten physikalischen Eigenschaften aus verschiedenen Kombinationen von Anionen und Kationen zu „designen“. Infolgedessen ergibt sich eine Fülle von Anwendungsbereichen sowohl im technischen Bereich in Batterien [8,38,58], Brennstoffzellen [59-61], der Katalyse [62,63] und als Schmiermittel [64-66] als auch im biochemischen Bereich, beispielsweise in der Biokatalyse [67-69].

Einige der herausragenden Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, die sie auch für den Einsatz in Batterien attraktiv machen, seien im Folgenden aufgeführt [70]:

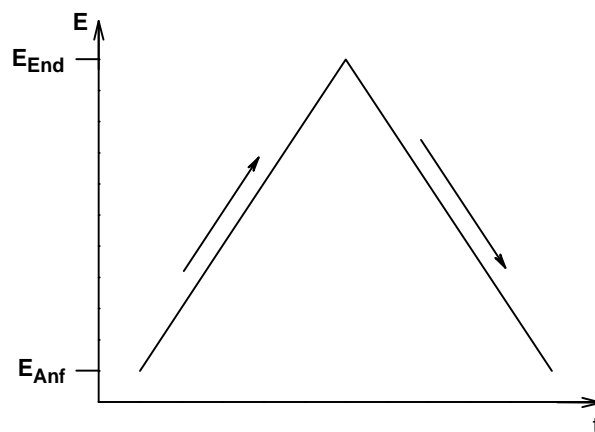
- nicht entflammbar
- sehr geringer Dampfdruck
- weites elektrochemisches Stabilitätsfenster
- hohe thermische Stabilität
- gute Leitfähigkeit

## 3 Methoden

### 3.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie wird sehr häufig als ein wesentliches elektrochemisches Verfahren eingesetzt, da es schnell einen Überblick über das Redoxverhalten einer elektrochemisch aktiven Spezies oder von Stoffsystemen gibt. [71,72]

Das Messprinzip dieser Methode beruht auf der Aufzeichnung des Stromes gegen ein sich zeitlich änderndes Potential. Dafür taucht eine stationäre Elektrode (Arbeitselektrode), an der das Potential anliegt, in eine Lösung mit der elektrochemischen Spezies ein. Zusätzlich werden eine Gegen- und eine Referenzelektrode in die Lösung getaucht, da die Messung mittels 3-Elektroden-Aufbau erfolgt. Die Messung eines Zyklovoltammogramms (cyclic voltammogram, CV) startet bei einem Anfangspotential ( $E_{\text{Anf}}$ ), worauf das Potential mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit ( $v = dE/dt$ ) bis zu einem Endpotential ( $E_{\text{End}}$ ) geführt wird. Anschließend wird die Richtung des Scans umgekehrt und das Potential bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit auf das Anfangspotential zurückgeführt, sodass während eines Scans ein Hinlauf und ein Rücklauf aufgezeichnet werden. [71,72]



---

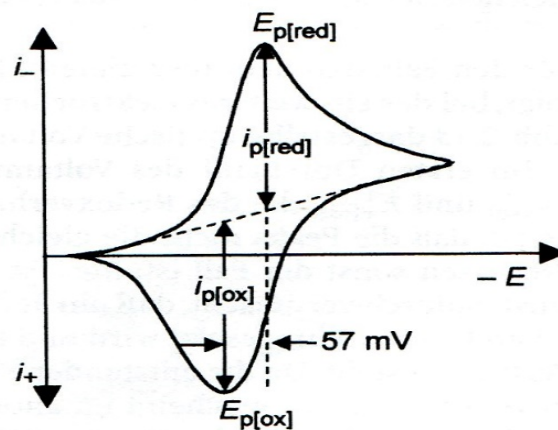
**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung des Potentialverlaufs einer zyklischen Voltammetrie-Messung

Treten während des Scans elektrochemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche auf, werden die Stromsignale als Peaks im Voltammogramm sichtbar, anhand derer sich ermitteln lässt, bei welchen Potentialen die elektrochemischen Reaktionen stattfinden. [71,72]

Unter der Annahme vereinfachter und idealer Bedingungen, wie der vollständigen Reversibilität der Reaktion und einer stationären Arbeitselektrode, an deren Oberfläche der Stofftransport ausschließlich über Diffusion erfolgt, können bestimmte Beziehungen zwischen Peakpotentialen und Peakströmen abgeleitet werden. Danach wird der Punkt maximaler Stromstärke (Peakstrom) erreicht, wenn die Konzentration der reagierenden Spezies an der Elektrodenoberfläche gleich Null ist und gleichzeitig das Wachstum der Diffusionsschicht einsetzt. Dieses Wachstum führt zu einer Abnahme der Stromstärke. Bei den Peakpotentialen der oxidierten Spezies ( $E_{p[ox]}$ ) und der reduzierten Spezies ( $E_{p[red]}$ ) handelt es sich stoffspezifische Größen, deren Abstand zueinander im Idealfall konstant bleibt.

$$E_{p[red]} - E_{p[ox]} = -0,057/n \text{ V}$$

Gleiches gilt für deren Halbstufenpotentiale. Für irreversible Reaktionen wird der Wert größer und abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit  $v$ . [71-73]



**Abbildung 3-2:** Darstellung eines Zyklovoltammogramms unter Diffusionskontrolle mit Peakpotentialen ( $E_{p[red]}$  und  $E_{p[ox]}$ ) und Peakströmen ( $i_{p[red]}$  und  $i_{p[ox]}$ ) [72]

## **3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird als Bildgebungsverfahren für die Darstellung von Strukturen bis hinunter in den Nanometerbereich genutzt. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl (Primärelektronen) abgetastet und die herausgeschlagenen Sekundärelektronen detektiert. [74]

Die Erzeugung der Primärelektronen erfolgt in einer elektronenoptischen Säule, in der Elektronen (Primärelektronen) aus einer Wolfram-Glühkathode emittiert werden und durch Anlegen einer Spannung in Richtung einer Anode beschleunigt werden. Die Energie der Primärelektronen am Ausgang der Säule wird dabei durch die angelegte Beschleunigungsspannung bestimmt. Der so erzeugte Elektronenstrahl wird in einem Wehnelt-Zylinder gebündelt und der Strahlendurchmesser durch eine Elektronenoptik verkleinert. Durch Ablenkungsspulenpaare kann der fokussierte Elektronenstrahl in x- und y-Richtung abgelenkt werden und erlaubt das zeilenförmige Abrastern der Probe. Darunter befindet sich die Probenkammer mit einem Goniometer, das die Ausrichtung der Proben in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Infolge der Wechselwirkungen des auftreffenden Elektronenstrahls werden aus der Probe Sekundärelektronen herausgelöst, die durch einen Detektor registriert und mit Hilfe eines Rastergenerators auf einem Bildschirm dargestellt werden. Die emittierten Sekundärelektronen besitzen eine geringe Energie und stammen aus oberflächennahen Bereichen. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls kann einige  $\mu\text{m}$  betragen. [74]

Ferner besteht bei diesem Gerät die Möglichkeit, neben den Detektoren für die emittierten Sekundärelektronen auch wellenlängen- und energiedispersive Spektrometer an der Probenkammer anzubringen. Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy) wird ausgenutzt, dass beim Beschuss einer Probe mit einem Elektronenstrahl neben den Sekundärelektronen, auch charakteristische Röntgenstrahlung freigesetzt wird. Die Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und ermöglicht so eine Analyse der elementaren Zusammensetzung einer Probe. Über einen Detektor wird die Strahlung registriert und in einem Röntgenspektrum ausgegeben. Die Auswertung solcher Spektren kann dann qualitativ oder quantitativ erfolgen. Bei der qualitativen Analyse werden hauptsächlich die Art und die Verteilung der Elemente innerhalb der Probenoberfläche erfasst. Eine quantitative Analyse in Atomprozent und Gewichtsprozent wird durch die Anwendung von Rechenmodellen möglich. [74]



### 3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) handelt es sich um ein Verfahren zur zerstörungsfreien Oberflächenanalyse. Mit Hilfe dieses Verfahrens können Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung der oberen Schichten einer Probe gewonnen werden. [74-76]

Grundlage für diese Form der Spektroskopie bildet der äußere Photoeffekt, der besagt, dass es bei der Bestrahlung eines Festkörpers mit Röntgen- oder UV-Strahlung zur Emission von Elektronen (Photoelektronen) aus dem selbigen kommt. Im Fall der XPS wird die Probe einer Röntgenstrahlung bestimmter Energie ( $h\nu$ ) ausgesetzt. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung erfolgt in einer Röntgenröhre. Hierzu werden durch Anlegen einer Hochspannung Elektronen aus der Wolfram-Glühkathode herausgelöst und in Richtung der Anode beschleunigt. Bei der Kollision dieser Elektronen wird durch Wechselwirkung mit dem Anodenmaterial Röntgenstrahlung emittiert. Die Energie der Röntgenstrahlung hängt dabei vom Material der Anode ab. Beim Auftreffen der Röntgenstrahlung auf die Probe werden durch den Photoeffekt Elektronen (Photoelektronen) aus den Rumpfniveaus herausgeschlagen und besitzen bestimmte kinetische Energien ( $E_{kin}$ ), die ebenso abhängig von deren Bindungsenergien ( $E_{Bind}$ ) sind. Anhand der charakteristischen Bindungsenergie lassen sich Aussagen darüber treffen, an welcher Position das emittierte Elektron im Atom oder einer Bindung saß. Im Analysator werden die Elektronen durch Anlegen einer variablen Gegenspannung nach ihren kinetischen Energien getrennt, sodass nur Elektronen mit einer bestimmten Energie den Analysator passieren können und als Elektronenstrom (Intensität) registriert werden. Die Messungen werden unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen durchgeführt, da sonst die freigesetzten Elektronen auf dem Weg zum Analysator mit den Teilchen der Raumluft wechselwirken würden. [74-76]

Mit Hilfe der registrierten kinetischen Energien und der Energie der Röntgenstrahlung lässt sich die Bindungsenergie der jeweiligen Photoelektronen nach folgender Formel bestimmen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bind}$$

Für die XPS-Spektren werden dann die Intensitäten gegen die Bindungsenergien aufgetragen. [74-76]

# 4 Experimentaltteil

## 4.1 Synthese makroporöser Lithiumstrukturen

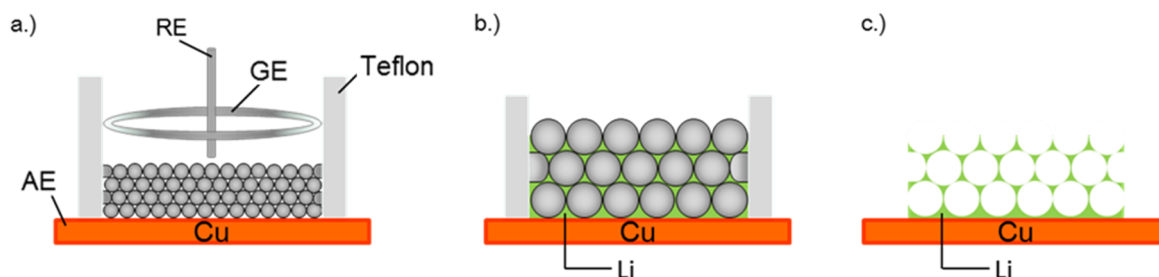
Für die Synthese der makroporösen Strukturen wurde ein Templat-gestütztes Verfahren genutzt, in welchem das Lithium elektrochemisch auf einem mit Polystyrolkugeln beschichteten Kupferblech abgeschieden wurde. Dazu wurde ein Kupferblech, mit den Maßen 1 cm x 2 cm, zunächst mit Schleifpapier aus Siliziumcarbid (1200er Körnung) poliert und anschließend mit Aceton im Ultraschallbad für 5 Minuten gereinigt, um eine möglichst saubere Oberfläche zu erhalten. Für die Beschichtung wurde eine Suspension aus Ethanol/Polystyrolkugeln auf 40°C temperiert, das Blech darin eingetaucht und manuell wieder herausgezogen. Anschließend verdampft das Ethanol, und die Polystyrolkugeln (Durchmesser 600 nm) ordnen sich selbst in einer hexagonalen Struktur auf der Kupferoberfläche an (siehe Abb. A-1). Die Anordnung der Kugeln erfolgt umso gleichmäßiger, je ebener die Oberflächenbeschaffenheit des Kupferbleches ist. Die so beschichteten Kupfersubstrate wurden vor den elektrochemischen und Abscheidungsversuchen bei einer Temperatur zwischen 65°C und 100°C für 1-2 Stunden erwärmt, um die Haftung der Kügelchen untereinander zu erhöhen.

In einem anderen Verfahren wurde die Präparation der Substrate dahingehend variiert, dass die beschichteten Bleche nicht erwärmt, sondern mit einem Luft-Plasma behandelt wurden. Dafür wurde mit einem mobilen Plasmagenerator gleichmäßig, in einem Abstand von 2 mm, über das beschichtete Kupferblech gefahren. Der Plasmagenerator (Leihgabe der Arbeitsgruppe von Prof. Viöl; HAWK Göttingen) besitzt einen selbstentwickelten alternierenden Hochvolt-Pulsgenerator (10-30 kV) und eine dielektrisch isolierte Hochvoltelektrode und lieferte eine Energie von weniger als 10 W (siehe Ref. 77). Das Kupferblech fungierte als geerdete Gegenelektrode.

Die präparierten Substrate wurden dann in die elektrochemische Zelle eingebaut und fungierten als Arbeitselektrode (WE). Zu diesem Zweck wurde ein Teflonzylinder, zusammen mit einem O-Ring, auf das Substrat gepresst, sodass eine elektrochemisch aktive Oberfläche von 0,3 cm<sup>2</sup> erhalten wurde. Der teflonbeschichtete O-Ring aus Viton diente der Abdichtung der Messzelle. Als Referenz- und Gegenelektrode (RE, GE) wurden jeweils ein Platindraht (99,99%) und ein Ring aus demselben Material genutzt. Die Arbeitselektrode wurde mit einem Kupferdraht kontaktiert. In Abbildung 4-1 ist die Synthese von makroporösem Lithium mittels elektrochemischer Abscheidung schematisch dargestellt. Alle Experimente zum elektrochemischen Verhalten und der Abscheidung wurden in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox (OMNI-LAB; Vacuum-Atmospheres) durchgeführt. Innerhalb der Box betrugen sowohl der Wasser- als auch der Sauerstoffgehalt rund 2 ppm.

Die Abscheidung des Lithiums erfolgte aus einem Elektrolyten basierend auf der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>] TFSI) mit einer Konzentration von 0,5 mol L<sup>-1</sup> und einer gesättigten Lösung (~2 mol L<sup>-1</sup>) an Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (LiTFSI, 99,95 %, Aldrich). Die ionische Flüssigkeit (IL) wurde von

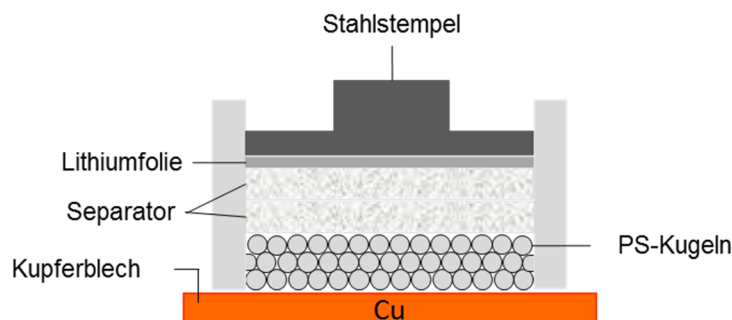
der Firma Merck/EMD als Kundensynthese hergestellt, sodass die Konzentration aller Unreinheiten unter 10 ppm lag.



**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung der elektrochemischen Synthese von makroporösem Lithium; a.) Aufbau der elektrochemischen Messzelle; b.) Abscheidung von Lithium in die Hohlräume zwischen den Polystyrolkugeln; c.) makroporöse Strukturen des abgeschiedenen Lithiums nach dem Lösen des PS mit THF

Für die Aufzeichnung der entsprechenden Zyklovoltammogramme und Abscheidungsversuche wurde die jeweilige Lösung in den Teflonzylinder pipettiert und die Gegen- und Referenzelektrode eingetaucht. Dann wurden die Elektroden mit dem VersaStat II Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research) verbunden, der über die Software „Power Suite“ gesteuert wurde.

Über diesen Potentiostaten wurde ebenfalls die Abscheidung in einem Batterie-ähnlichen Aufbau der Messzelle durchgeführt. Dafür wurden zwei Lagen Separator aus Borosilicat-Glas Mikrofasern (Whatman GF/D), getränkt mit LiTFSI/[Py<sub>1,4</sub>] TFSI, auf das PS-beschichtete Kupferblech aufgebracht und eine Lithiumfolie als Gegenelektrode genutzt. Alle Bestandteile des Aufbaus wurden dann durch einen Stahlstempel auf das Substrat gedrückt (1800 bis 3800 Pa) und sollten die Kügelchen so in Position halten (siehe Abbildung 4-2).



**Abbildung 4-2:** Schematische Darstellung des Batterie-ähnlichen Aufbaus der Messzelle

Bei allen Abscheidungsversuchen wurde das Lithium bei einem konstanten Potential (potentiostatisch) zwischen -3.0 V und -3,7 V abgeschieden. Im Anschluss daran wurde die Probe in der Handschuhbox aus der Messzelle ausgebaut und die Polystyrolkugeln mittels wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) aufgelöst. Die aufbereitete Probe wurde dann auf einen vorbereiteten Probenhalter, der sich in einem verschließbaren Gefäß befindet, aufgeklebt und das Gefäß noch in der Handschuhbox verschlossen. Erst dann wurde die Probe ausgeschleust und zum Rasterelektronenmikroskop (REM, Carl Zeiss DSM 982 Gemini) gebracht, wo sie noch am selben Tag vermessen wurde.

### 4.2 Synthese von Lithium-Nanoröhrchen

Für die Synthese der Nanoröhrchen kam ebenfalls ein templat-gestütztes Verfahren zum Einsatz, welches auf der Verwendung einer Membran aus Polycarbonat (PC) beruht, in die mittels Ionenstrahlätzen definierte Kanäle (Poren) eingebracht wurden (IT4IP, Belgium). Die verwendeten Membranen waren etwa 20  $\mu\text{m}$  dick und besaßen eine Porendichte von  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Die Poren, die durch das Ätzen entstehen, haben hier einen mittleren Durchmesser von 200 nm. Um ein elektrisch leitendes Substrat für die Abscheidung zu erhalten, wurde die Membran mit einer 200 nm dicken Kupferschicht beschichtet (Bal-Tec MED 020).

In dieser Versuchsreihe wurde neben der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>] TFSI, Io-Li-Tec) zusätzlich die Abscheidung von Lithium aus der IL 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>] FSI, Forschungsprobe der Firma Io-Li-Tec) untersucht. Beide Flüssigkeiten wurden vor ihrer Verwendung für 48 Stunden bei 60°C unter Vakuum getrocknet, wodurch ein Wassergehalt von 7 ppm bzw. 6 ppm resultierte. Zu beiden ILs wurde dann jeweils die entsprechende Menge an Lithiumsalz (LiTFSI, 99,95 %, Aldrich) zugesetzt, um eine Konzentration von  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI einzustellen. Das Lithiumsalz wurde vor seiner Verwendung ebenfalls unter Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

Die elektrochemische Messzelle wurde so aufgebaut, dass zunächst die besputterte Membran mit der Kupferseite auf ein Stück Aluminiumfolie gelegt wurde, um die Membran als Arbeitselektrode kontaktieren zu können. Darauf wird der Teflonzylinder gepresst. Ein teflonbeschichteter Viton O-Ring, der zwischen Arbeitselektrode und Teflonzylinder gesetzt wurde, verhindert das Auslaufen des Elektrolyten. Als Referenz- und Gegenelektrode kamen jeweils wieder ein Platindraht (99,99 %) und Platinring (99,99 %) zum Einsatz. Alle Experimente zur Herstellung der Nanoröhrchen wurden

unter Inertgasbedingungen (Argon) in einer Handschuhbox (OMNILAB, Vacuum-Atmospheres) durchgeführt, mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt unter 2 ppm.

Für die elektrochemischen Messungen und die Abscheidungsversuche wurde der Elektrolyt in den Zylinder pipettiert und die Gegen- und Referenzelektrode in die Lösung eingetaucht. Dann wurden die Elektroden mit dem Potentiostaten VersaStat II Potentiostat/Galvanostat (Princeton Applied Research) verbunden und die Messungen über die Software „Power Suite“ gesteuert. Durch das Anlegen eines konstanten Potentials von -3,55 V und -4,0 V wurde das Lithium aus den ionischen Flüssigkeiten abgeschieden. Danach wurden die Proben in der Handschuhbox wieder ausgebaut, auf ein Kupferblech gelegt und die Membran mit wasserfreiem THF weggelöst. Im Anschluss wurden die Proben auf die Probenteller aufgeklebt und im Transportgefäß aus der Handschuhbox ausgeschleust und noch am selben Tag im REM vermessen.

#### 4.2.1 XPS-Messungen an Lithium-Nanoröhrchen

Die Messungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) dienten der genaueren elementaren Untersuchung der Lithium-Nanoröhrchen, die mit einem templat-gestützten Verfahren synthetisiert wurden. Dazu wurde das Lithium aus einer 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI in die Poren (Durchmesser 200 nm) einer PC-Membran elektrochemisch abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte über 15 Minuten, um eine gleichmäßige Verteilung der Nanoröhrchen über die gesamte Elektrodenfläche gewährleisten zu können. Kurz nach der Aufbereitung wurde die Probe noch in die Handschuhbox in eine Transferkammer eingebracht und über diese in die Messkammer der XPS-Anlage (Omicron-Multiprobe) geschleust. Damit konnte die Probe weitgehend unter Ausschluss von Atmosphärenluft transferiert werden.

In Vorbereitung auf die Messungen wurde die Probe mit Argon-Ionen der Energie 1 keV (Ionenquelle: ISE 5 Ion Source) für 5 Minuten gesputtert, um einen Teil störender Rückstände zu entfernen. Anschließend wurde ein Übersichtsspektrum aufgenommen, aus dem Kohlenstoff, Sauerstoff, Fluor und Lithium als Hauptelemente ermittelt wurden. Für diese Elemente wurde jeweils ein Detailspektrum aufgenommen. Um herauszufinden, wie sich die Verteilung der Elemente in tieferen Schichten der Probe darstellt, wurde die Probe erneut mit Argon-Ionen der Energie 1 keV für 15 Minuten geätzt, bevor ein Übersichtsspektrum und die entsprechenden Detailspektren aufgenommen wurden.

Während der Messungen unter Vakuum ( $5 \cdot 10^{-9}$  mbar) wurde die Probe mit Al K<sub>α</sub>-Strahlung (1486,6 eV Photonenenergie) aus einer nicht-monochromatischen Röntgenquelle (Omicron DAR 400) bestrahlt und die herausgelösten Elektronen energieabhängig mit einem Halbkugelanalysator (Omicron EA125) detektiert. Dabei wurde für das Übersichtsspektrum eine Passenergie von 50 eV

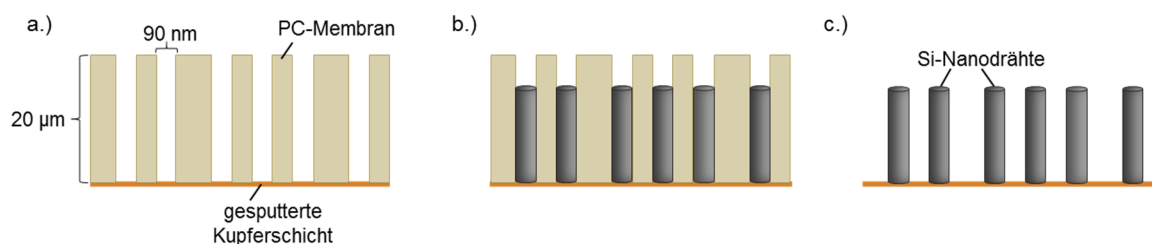
und für die Detailspektren eine Passenergie von 20 eV verwendet. Die Detailspektren für Kohlenstoff (C 1s), Sauerstoff (O 1s), Fluor (F 1s) und Lithium (Li 1s) wurden über eine Bestrahlungszeit von 1 Stunde gemessen und als Funktion der Bindungsenergie mit Bezug auf die Fermi-Energie dargestellt. Für die Auswertung der Spektren wurde die C 1s Komponente auf C-C/C-H bei 285,0 eV festgesetzt und diente der Korrektur einer möglichen Aufladung der Probe. Damit wurde die Vergleichbarkeit der Spektren verbessert. Zur Auswertung wurde die Fläche unter den Photoelektronenpeaks durch das Einpassen einer Gauss-Funktion mit dem Levenberg-Marquard-Algorithmus ausgewertet.

### 4.3 Synthese von Silizium-Nanodrähten

Für die Herstellung der Silizium-Nanodrähte kamen, wie schon zuvor bei den Lithium-Nanoröhrchen, PC-Membranen als Template zum Einsatz. Membranen mit der Dicke von rund 20  $\mu\text{m}$  und mit einem mittleren Porendurchmesser von 90 nm wurden verwendet. Diese wurden zunächst unter Vakuum mit einer Schicht Kupfer (120 nm) besputtert (Bal-Tec MED 020), um ein leitfähiges Substrat für die elektrochemischen Versuche zu erhalten. Mikroskopieaufnahmen der Membran sind im Anhang (Abb. A-2) dargestellt. Als Elektrolyt diente die ionische Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSI}$  (Io-Li-Tec), für die nach dem Trocknen ( $\sim 80^\circ\text{C}$ , 48 Stunden) ein Wassergehalt von 8 ppm ermittelt wurde. Im ersten Teil der Versuchsreihe wurde Silizium aus einer 1 mol  $\text{L}^{-1}$  Silizium(IV)chlorid-Lösung ( $\text{SiCl}_4$ ) abgeschieden. In diesem Fall bestand die Messzelle aus einem kleinen Becherglas (15 mL). Zunächst wurde die Membran in eine Abgreifklemme, die den Kontakt zum Potentiostaten herstellt, gespannt und so an der Messzelle befestigt, dass die Membran später vertikal in die Elektrolytlösung eintaucht. Als Gegen- und Referenzelektrode dienten Platindrähte (99,99 %), die in die Lösung getaucht wurden. Dann wurden 5 mL der Silizium-Lösung zugegeben und die Messung sofort gestartet. Das Prinzip der Abscheidung ist in Abbildung 4-3 schematisch dargestellt.

Bei der Synthese von Silizium-Nanodrähten aus der IL mit  $\text{SiCl}_4$  wurden sowohl die potentiostatische Abscheidung, als auch die gepulste Abscheidung untersucht.

Des Weiteren wurden erste Versuche zur Abscheidung von Silizium aus einer 0,25 mol  $\text{L}^{-1}$  Silizium(IV)bromid-Lösung ( $\text{SiBr}_4$ ) vorgenommen. Für diese Versuche wurden ebenfalls Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 90 nm verwendet und auf einer Seite mit einer Schicht Kupfer (200 nm) besputtert. Die Membran wurde dann in eine kleine elektrochemische Messzelle eingebaut, wie in Abschnitt 4.2 für die Synthese der Lithium-Nanoröhrchen bereits beschrieben wurde.



**Abbildung 4-3:** Schematische Darstellung der Synthese von Silizium-Nanodrähten aus z. B. 1 mol L<sup>-1</sup> SiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; a.) PC-Membran mit gesputterter Kupferschicht (120 nm), b.) Auffüllen der Poren der Membran während der Abscheidung, c.) nach Auflösen der Membran mit THF bleiben Si-Nanodrähte auf der Kupferschicht zurück

Die mit Kupfer beschichtete Seite der Membran wurde auf ein Stück Aluminiumfolie gelegt, um die Membran als Arbeitselektrode kontaktieren zu können. Darauf wurde der Teflonzylinder mit dem O-Ring gepresst und die Referenz- und Gegenelektrode eingebaut. Für die beiden Elektroden kamen jeweils ein Platindraht (99,99 %) und Platinring (99,99 %) zum Einsatz. Auf Grundlage der Ergebnisse mit der SiCl<sub>4</sub>-Lösung wurde hier nur gepulst abgeschieden. Die instrumentelle Ausstattung bei den Versuchen ist die gleiche wie bereits beschrieben.

Im Anschluss an die Abscheidung wurden die Membranen in der Handschuhbox ausgebaut, auf ein Kupferblech gelegt und mit wasserfreiem THF aufgelöst. Das Kupferblech wurde dann auf den Probenhalter, der sich im Transportgefäß befindet, geklebt und das Gefäß in der Box verschlossen. Alle Proben wurden noch am selben Tag im REM vermessen.

#### 4.4 Synthese von Germanium-Nanoröhrchen

Die Herstellung der Germanium-Nanodrähte erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die Abscheidung der Silizium-Nanodrähte. Die PC-Membranen mit einer Dicke von rund 20 µm und einem mittlerem Porendurchmesser von 90 nm wurden zunächst unter Vakuum mit einer Schicht Gold (120 nm) besputtert (Bal-Tec MED 020), um ein leitfähiges Substrat für die elektrochemischen Versuche zu erhalten. Als Messzelle diente ein kleines Becherglas (15 mL). An diese Zelle wurde die Membran so angebracht, dass die Membran später vertikal in die Elektrolytlösung eintaucht und über eine Abgreifklemme mit dem Potentiostaten kontaktiert werden konnte. Als Gegen- und Referenzelektrode

wurden in diesen Versuchen jeweils ein Platindraht (99,99 %) und ein Silberdraht verwendet, die in die Lösung getaucht wurden. Der Elektrolyt bestand aus der ionischen Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>] TFSI (Io-Li-Tec), für die nach dem Trocknen (~80°C, 48 Stunden) ein Wassergehalt von 8 ppm ermittelt wurde, und der entsprechenden Menge an Germanium(IV)chlorid (GeCl<sub>4</sub>, Alfa Aesar, 99,99%) für eine Konzentration von 0,1 mol L<sup>-1</sup> GeCl<sub>4</sub>. Dann wurden 5 mL der GeCl<sub>4</sub>-haltigen Lösung in das Becherglas gefüllt und die Messung gestartet. Die Synthese der Germanium-Nanoröhrchen erfolgte durch gepulste Abscheidung, nach dem gleichen Prinzip wie schon bei der Silizium-Abscheidung, siehe Abbildung 4-3.

Nach dem Abscheidungsprozess wurde die Membran in THF aufgelöst. Gleichzeitig wurden auch Reste des Elektrolyten mit entfernt und die Probe für die Analyse im REM präpariert. Der Transport zum REM erfolgte in einem Transportgefäß, das noch in der Handschuhbox verschlossen wurde und die Probe vor Kontakt mit der Atmosphäre schützt.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Abscheidung von Lithium-Nanostrukturen

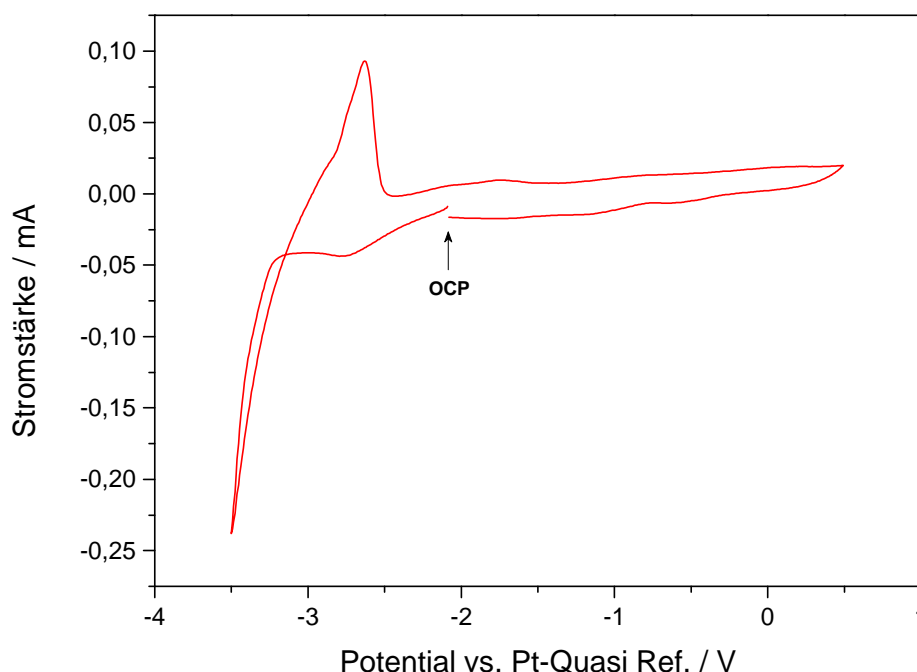
#### 5.1.1 Makroporöse Lithiumstrukturen [P1]

Ein bekanntes Problem bei Lithium-Batterien, vor allem bei denen mit metallischen Lithium-Anoden, ist die Bildung von Dendriten, die durch die Abscheidung von metallischem Lithium während des wiederholten Ladens und Entladens der Batterien entstehen können. Erreichen die Dendriten eine kritische Länge, sodass sie in Kontakt mit der anderen Elektrode kommen, führt dies zu einem Kurzschluss innerhalb der Batterie. Infolgedessen kann es zu einer Abnahme der Kapazität, einem kompletten Ausfall der Batterie bis hin zu einem „thermal runaway“ kommen. [78,79] Bereits der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt besitzt das Potential, das Dendritenwachstum einzuschränken und die Wahrscheinlichkeit für einen Kurzschluss zu senken. [80,81] In diesem Abschnitt soll nun die Abscheidung des Lithiums in eine Polystyrol-Matrix hinsichtlich der Unterdrückung des dendritischen Wachstums des Lithiums untersucht werden.

Die Herstellung der Substrate erfolgte über die Beschichtung eines polierten Kupferbleches mit Polystyrolkugeln durch einen einfachen „Dip-coating“ Prozess aus ethanolischer Suspension. Während das Ethanol verdampfte, ordneten sich die Polystyrolkugeln von selbst in einer hexagonalen dichtesten Struktur auf der Kupferoberfläche an. [77,82] Eine genaue Beschreibung der Herstellung und Probenvorbereitung findet sich in Abschnitt 4.1. Im ersten Schritt wurden die Substrate für 1 Stunde bei 65°C erhitzt und vor Beginn der Messung für 30 Minuten mit der 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI Lösung benetzt. In Abbildung 5-1 ist repräsentativ eines der Voltammogramme zu sehen, die in den Grenzen zwischen -3,5 V und +0,5 V aufgenommen wurden und stets vom Ruhepotential (OCP) aus gestartet wurden. Das Voltammogramm zeigt das typische elektrochemische Verhalten des Lithiums auf einem Kupfersubstrat mit einem Reduktionsschritt und einem Oxidationsschritt. [83,84]

Die Volumenabscheidung des Lithiums beginnt bei einem Potential von -3,2 V. Bei niedrigeren Potentialen fällt der Abscheidungsprozess mit der Zersetzung der ionischen Flüssigkeit zusammen, sodass das Lithium nach dem Abscheidungsvorgang nicht rein metallisch auf dem Substrat vorlag. Dies wurde aus XPS-Messungen deutlich, die von den Lithium-Nanoröhrchen (Kapitel 4.2.1) aufgenommen wurden. Zudem zeichnete sich in dem CV ein zusätzlicher Peak bei -2,8 V ab, der vermutlich auf die Oxidation der Kupferoberfläche während der Probenpräparation oder die Legierungsbildung zwischen Kupfer und Lithium [85] zurückzuführen ist. Aus der Literatur ist zudem bekannt, dass sich Lithium mit bis zu 18 Atom-% in Kupfer lösen kann [86]. Die Stabilität der

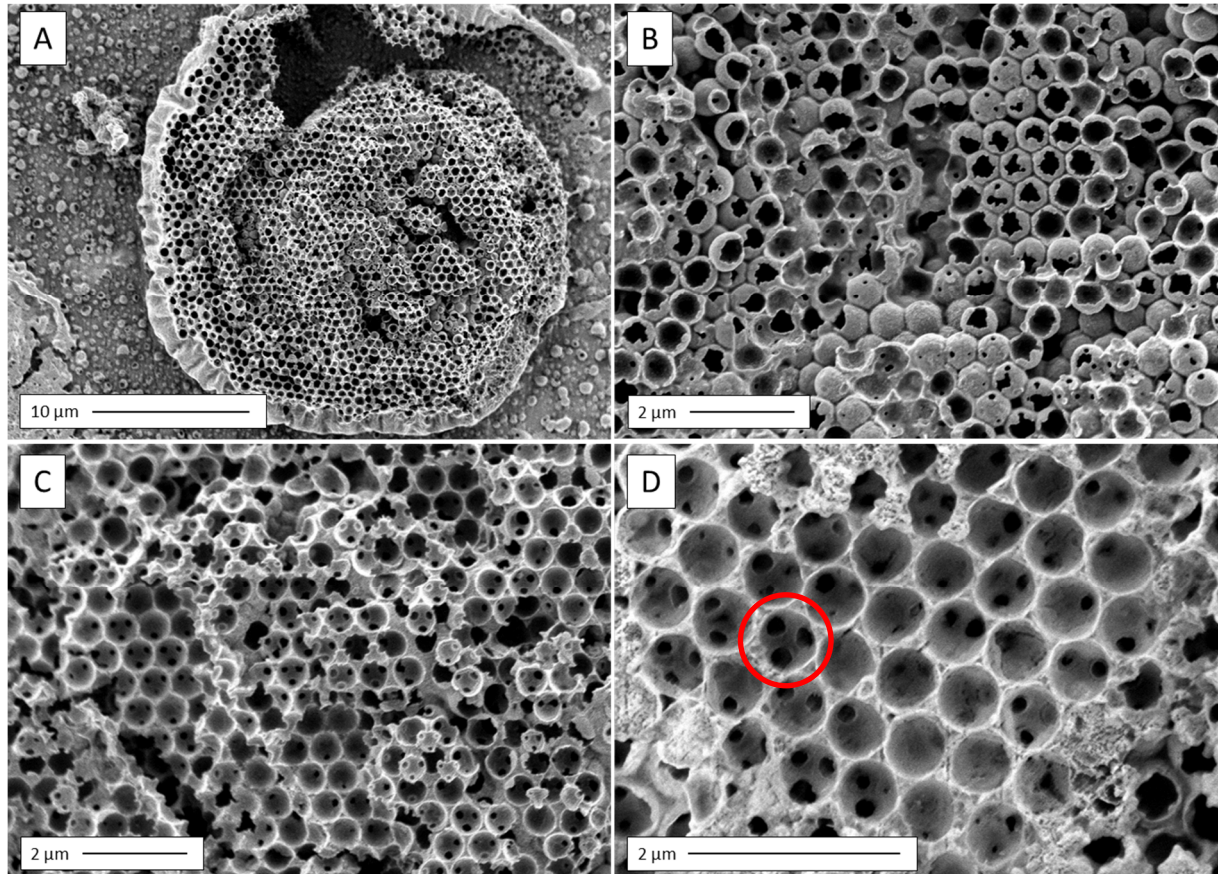
Polystyrolkugeln in einer ionischen Flüssigkeit wurde bereits durch Prowald et al. [87] belegt, in der die Abscheidung von Aluminium in eine solche Matrix untersucht wurde.



**Abbildung 5-1:** CV von 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI auf einem mit Polystyrolkugeln bedeckten Kupferblech, erhitzt bei 65°C für 1 h; elektrochemisch aktive Oberfläche: 0,3 cm<sup>2</sup>; Scangeschwindigkeit: 10 mV s<sup>-1</sup>

Die Abscheidungen des Lithiums wurden dann auf neuen Substraten durchgeführt, die ebenso präpariert wurden, wie zuvor für die Zyklovoltammogramme. Das Lithium wurde bei einem Potential von -3,2 V für 10 Minuten in die PS-Matrix hinein abgeschieden. Eine entsprechende Strom-Zeit-Kurve zu dieser Abscheidung befindet sich im Anhang (Abb. A-3). Das Potential von -3,2 V wurde dabei bewusst direkt zu Beginn der Volumenabscheidung gewählt, um die Abscheidungsgeschwindigkeit des Lithiums zu kontrollieren. Durch das Anlegen eines niedrigeren Potentials würde die Abscheidungsgeschwindigkeit erhöht und es bestünde die Gefahr, dass die PS-Kügelchen durch das abgeschiedene Lithium in die Lösung gedrückt würden. Zur Nachbereitung wurde die Probe vorsichtig mit reiner [Py<sub>1,4</sub>] TFSI gespült, um eventuelle Rückstände aus der Abscheidung von der Probe zu waschen und das Polystyrol in wasserfreiem THF aufgelöst. Das Ergebnis waren makroporöse Lithiumstrukturen, wie die REM-Bilder in Abbildung 5-2 zeigen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Lithium über mehrere Lagen der Kügelchen in die Matrix hineingewachsen ist und nach dem Auflösen der PS-Kugeln eine poröse inverse Opalstruktur gebildet

hat. Ein flächendeckendes Wachstum dieser Strukturen auf der gesamten Elektrodenoberfläche ist jedoch nicht gelungen. Wie in Bild A zu sehen ist, entstanden diese nur punktuell. Aus den Bildern C und D wird deutlich, wie sich das Lithium Schicht für Schicht zwischen die Polystyrolkugeln abscheidet.

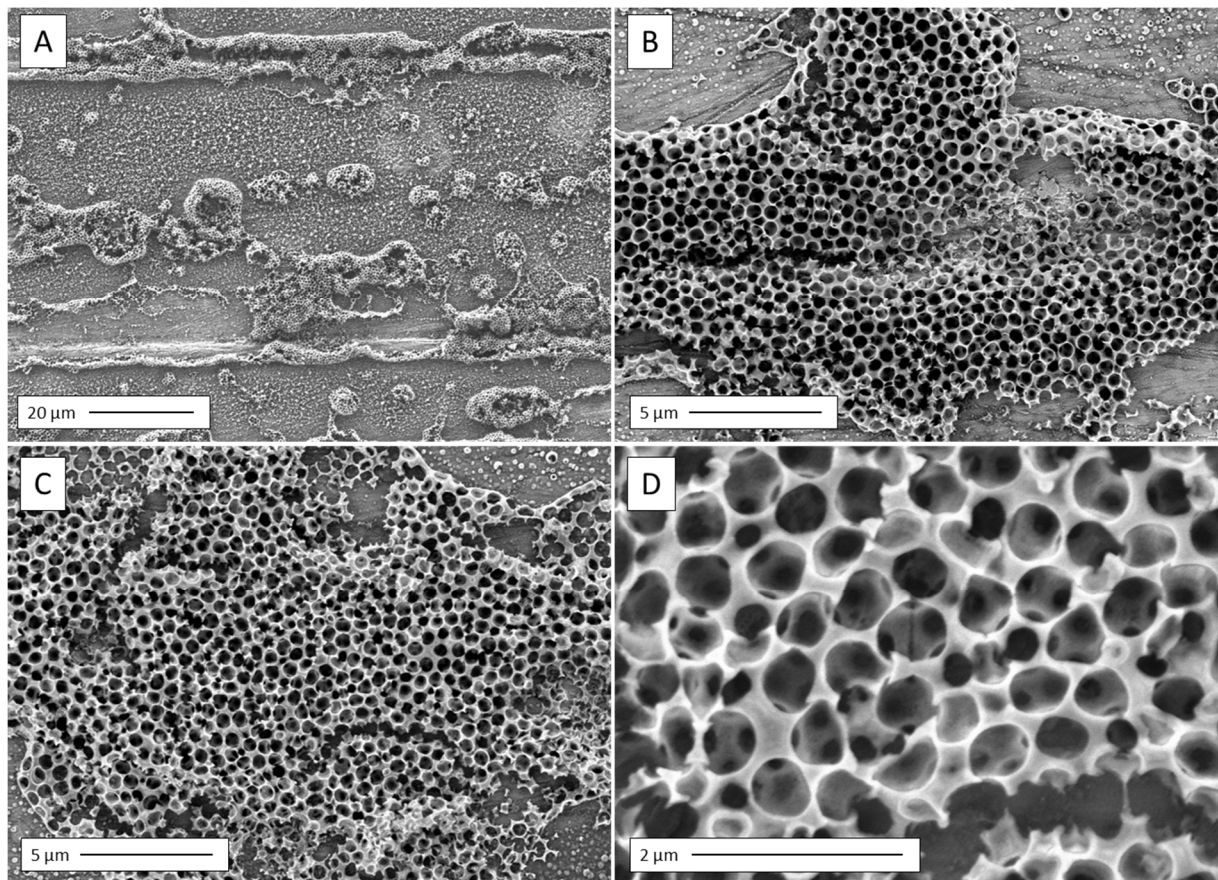


**Abbildung 5-2:** REM-Aufnahmen von makroporösen Lithiumstrukturen nach der Abscheidung bei -3,2 V für 10 Minuten; Vorbehandlung des Substrates durch Erhitzen bei 65°C für 1 h; Elektrolyt: 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; Polystyrolkugeln mit THF aufgelöst

Zudem lassen sich im Bild D noch die Kontaktstellen der Kugeln erkennen (roter Kreis). Wird das Lithium über die oberste Lage Kügelchen hinweg abgeschieden, wie in Bild B zu sehen, wächst es nicht dendritisch über die PS-Matrix hinaus, sondern entlang der Oberfläche der Kugeln und umschließt diese vollständig. Aus diesen Beobachtungen lässt sich somit schließen, dass die Verwendung der Polystyrol-Matrix dazu beitragen kann, das dendritische Wachstum des Lithiums einzuschränken.

Welche Ursache dem ungleichmäßigen Wachstum des Lithiums zu Grunde liegt, konnte nicht ausreichend geklärt werden. Sowohl die Oxidation der Kuperoberfläche als auch die Wahl des Potentials könnten eine mögliche Erklärung sein. Bedingt durch die unveränderte Probenpräparation

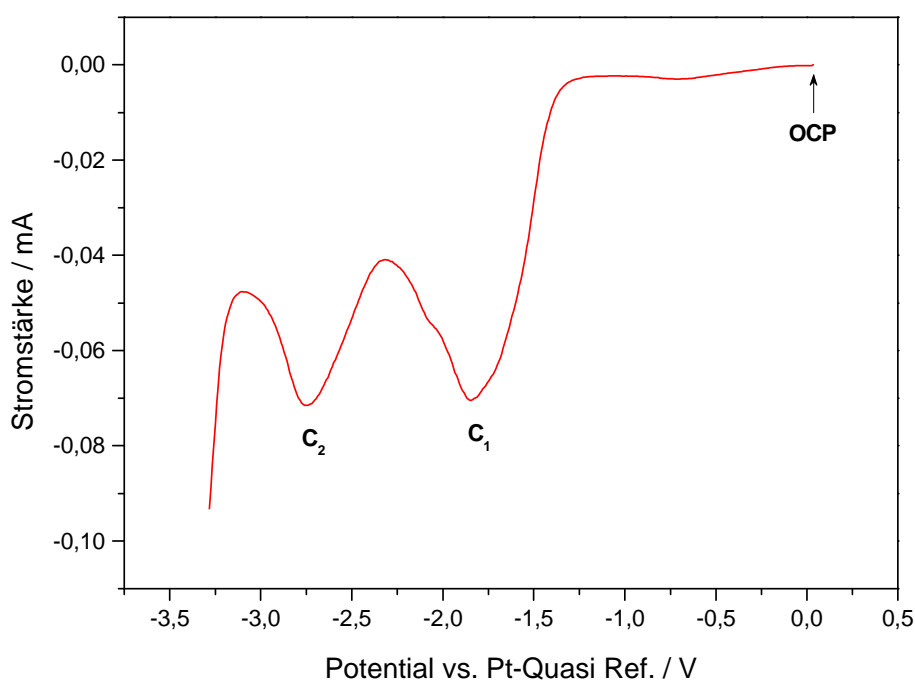
wurde für die Abscheidung im nächsten Schritt das Potential variiert. Auf diese Weise sollte untersucht werden, ob ein niedrigeres Potential zu einer flächendeckenderen Abscheidung führt. Dafür wurde ein neues Substrat präpariert und ebenfalls für 1 Stunde bei 65°C erwärmt. Darauf wurde das Lithium bei -3,55 V für einen Zeitraum von 2 Minuten abgeschieden. Die entsprechenden Bilder zu dieser Probe, nach dem Auflösen der Polystyrolkugeln, sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Die oberen beiden Bilder A und B zeigen poröse Lithiumstrukturen, die scheinbar bevorzugt an Defekten auf der Kupferoberfläche wuchsen, wie z.B. entlang der Rillen vom Polieren.



**Abbildung 5-3:** REM-Aufnahmen von makroporösen Lithiumstrukturen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 2 Minuten; Elektrolyt: 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; Polystyrolkugeln mit THF aufgelöst

Ausgehend von den Aufnahmen kann man vermuten, dass die Dicke kleiner ist als nach der 10-minütigen Abscheidung. Dennoch ist die poröse Struktur sehr deutlich ausgeprägt und lässt sich auch nach Lagerung der Probe über mehrere Tage im REM noch sehr gut darstellen. Um die Stabilität der porösen Strukturen zu testen, wurde diese Probe für 10 Tage unter Vakuum (10<sup>-6</sup> Pa) im REM belassen. Nach dieser Zeit wurden erneut Aufnahmen gemacht (Bild C und D), in denen kaum Veränderungen an den Strukturen zu erkennen sind. In Folge der vorliegenden Ergebnisse wurde überlegt, die beiden elektrochemischen Reaktionen, die sich vor der Volumenabscheidung des

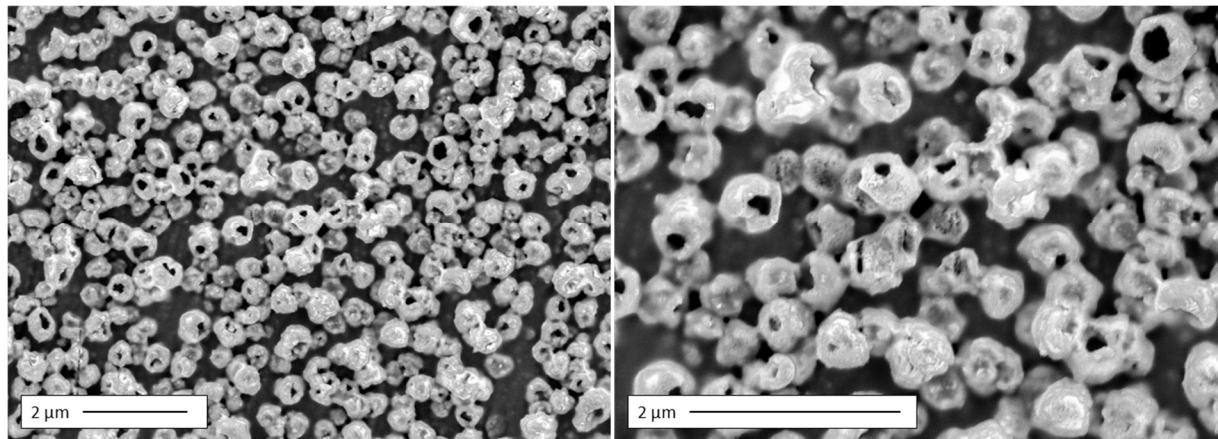
Lithiums abzeichnen, als kontrollierte Initialisierung der Abscheidung zu nutzen. Dafür wurde das mit PS-Kugeln beschichtete Substrat für 1,5 Stunden bei 100°C erhitzt, um den Zusammenhalt der Kügelchen untereinander noch weiter zu erhöhen. Das Substrat wurde dann in den Messaufbau überführt und für 45 Minuten mit 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI benetzt. Anschließend wurde ein CV, ausgehend vom Ruhepotential gestartet und in Richtung negativer Potentiale gescannt, wo es kurz nach dem Beginn der Volumenabscheidung bei -3,3 V abgebrochen wurde, siehe Abbildung 5-4. Innerhalb des gescannten Bereiches zeichnen sich deutlich zwei Peaks bei -1,84 V (C<sub>1</sub>) und bei -2,75 V (C<sub>2</sub>) ab, welche der Unterpotentialabscheidung des Lithiums und Reduktionsprozessen der oxidierten Kupferoberfläche zugeschrieben werden könnten.



**Abbildung 5-4:** Halbzyklus eines CV von 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI auf einem Polystyrol-substrat, erhitzt bei 100°C für 1,5 h; Scangeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>

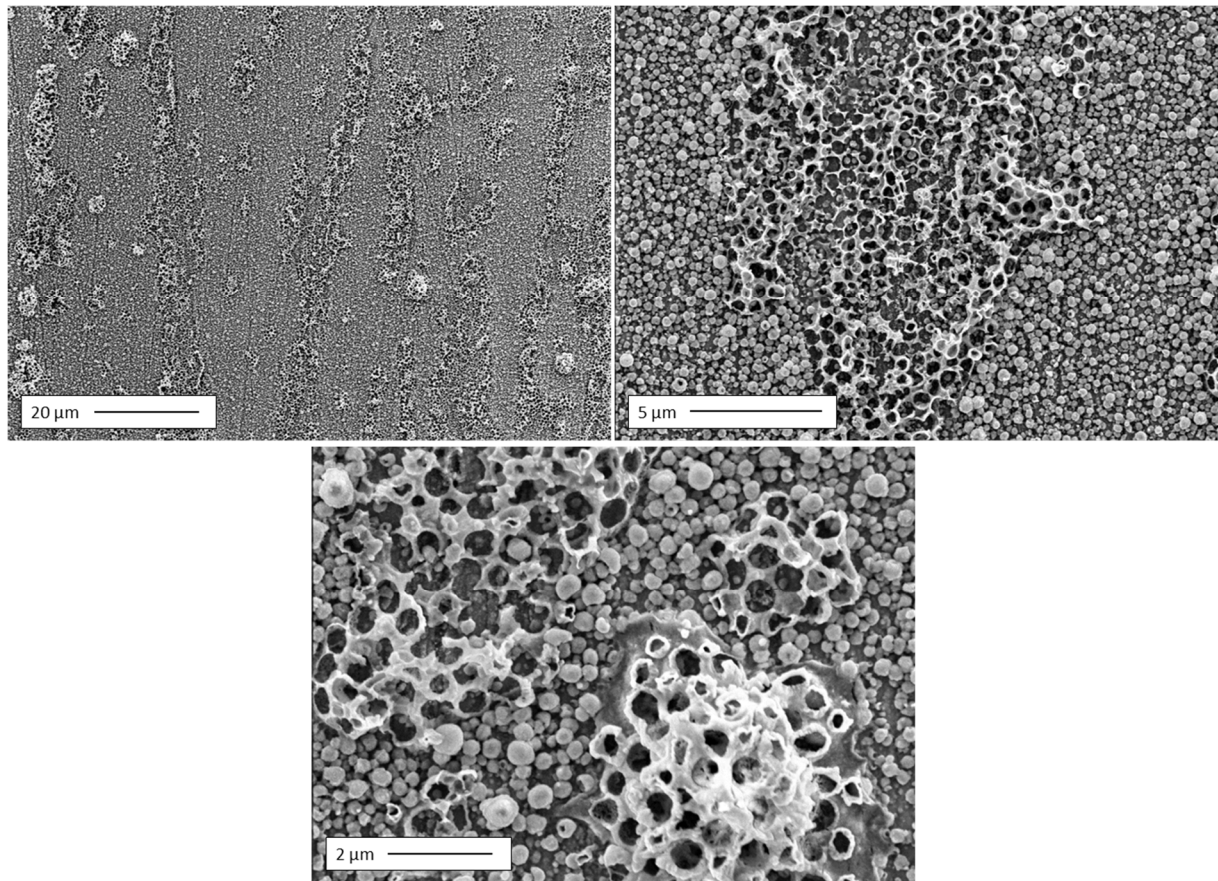
Direkt im Anschluss an das Voltammogramm erfolgte die Abscheidung von Lithium bei -3,14 V für 9 Minuten auf dem gleichen Substrat. Dabei wurde bewusst ein Potential am Beginn der Volumenabscheidung gewählt, um die Abscheidungsrate des Lithiums zu begrenzen. Nach der Aufbereitung der Probe zeigen die REM-Aufnahmen ein unerwartetes Ergebnis. Statt der porösen Lithiumstrukturen findet man auf großen Teilen der Elektrodenoberfläche Lithium-Hohlkugeln, wie sie in Abbildung 5-5 zu sehen sind.





**Abbildung 5-5:** REM-Aufnahmen von Lithium-Hohlkugeln nach Abscheidung bei -3,14 V für 9 Minuten; Vorbehandlung der Probe durch Erhitzen bei 100°C für 1,5 h und Aufnahme eines Halbzyklus eines CVs (siehe Abb. 5-4); Polystyrolkugeln mit THF aufgelöst

Diese Bilder lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Polystyrolkugeln während oder bereits vor der Abscheidung ihre geordnete Schichtung verlieren. Jedoch musste sich das Lithium an diesen Stellen zunächst auf dem Kupfer abgeschieden haben und dann entlang der Kugeloberflächen gewachsen sein, wie bereits in Abbildung 5-2 zu sehen. Dafür müssten sich die PS-Kügelchen noch nahe der Elektrodenoberfläche befunden haben und es lässt sich erkennen, dass die Hohlkugeln miteinander verbunden sind. Diese Verbindung untereinander ist auch notwendig, da für die Abscheidung ein Transport von Elektronen von der Elektrode zur Grenze der Abscheidung gewährleistet sein musste. Dass sich die PS-Kugeln zum größten Teil von der Oberfläche loslösten, wird ebenfalls durch die Aufnahmen in Abbildung 5-6 gestützt. In ihnen zeigt sich das großflächig abgeschiedene Lithium in Form kleiner Kügelchen auf der Kupferoberfläche, und nur an wenigen Stellen auf dem Substrat ließen sich ansatzweise poröse Strukturen erkennen.

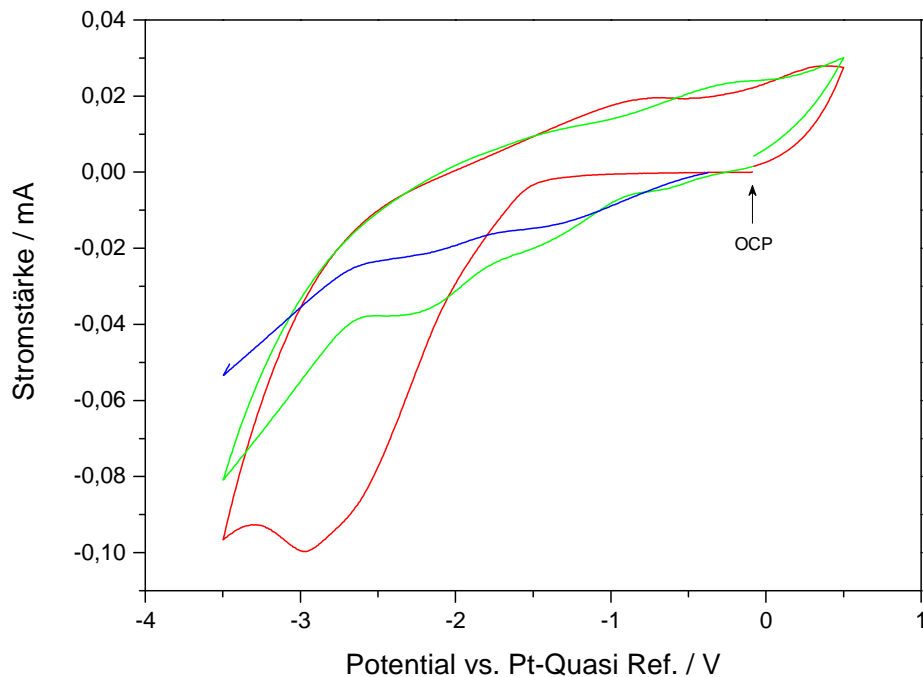


**Abbildung 5-6:** REM-Aufnahmen des Lithiums nach Abscheidung bei -3,14 V für 9 Minuten; Vorbehandlung der Probe durch Erhitzen bei 100°C für 1,5 h und Aufnahme eines Halbzyklus eines CVs (siehe Abb. 5-4); Polystyrolkugeln mit THF entfernt

Zusammenfassend ließ sich aus den bislang dargestellten Ergebnissen schließen, dass die Präparation der Substrate durch Erhitzen keine ausreichende Stabilität der Polystyrol-Matrix bot. Da die Polystyrolkugeln später als Teil einer Komposit-Elektrode einer Batterie fest verbaut würden, sollten die Kugeln möglichst stabil und fest auf der Elektrodenoberfläche haften. Um das zu erreichen, wurde die Auswirkung der Behandlung des beschichteten Polystyrol-Substrates mit Luft-Plasma (DBE: Dielektrisch behinderte Entladung) auf das elektrochemische Verhalten und die Abscheidung von Lithium untersucht.

Zu diesem Zweck wurde ein Kupferblech mit den PS-Kugeln für 2 Stunden bei 100°C erhitzt und anschließend für 10 Sekunden mit Luft-Plasma behandelt. In den folgenden voltammetrischen Untersuchungen und Abscheidungsversuchen wurde eine gesättigte LiTFSI-Lösung eingesetzt, mit welcher das Substrat vor Beginn der Messungen für 45 Minuten benetzt wurde. Wie sich in den Voltammogrammen in Abbildung 5-7 zeigt, beeinflusste die Behandlung mit Plasma sehr stark das elektrochemische Verhalten der Lithium-Lösung auf dem Substrat. Wie schon in den Messungen zuvor wurden die Zyklovoltammogramme in den Grenzen zwischen -3,5 V und +0,5 V aufgenommen.

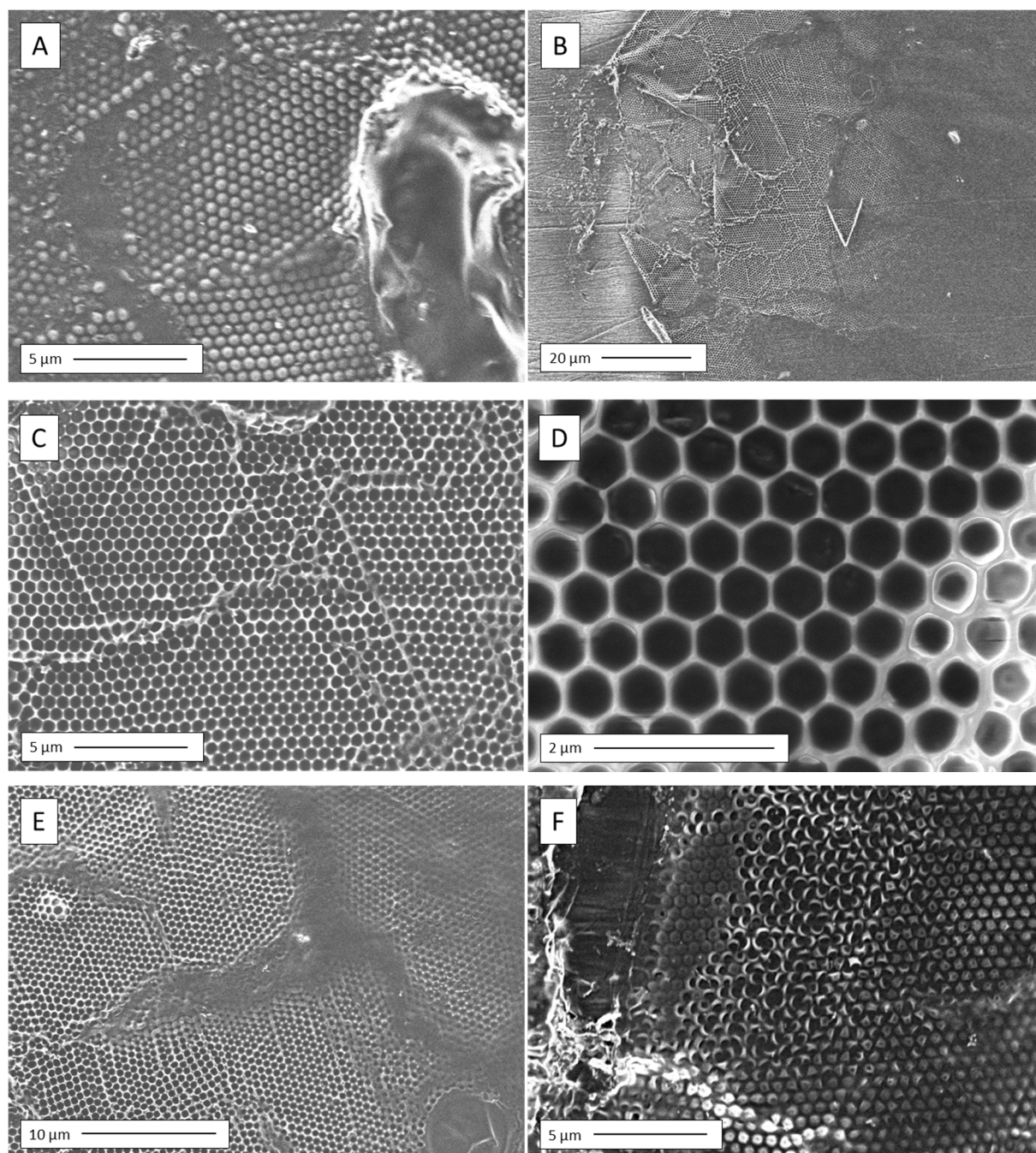
Die Voltammogramme deuten darauf hin, dass die elektrochemische Abscheidung im Vergleich zu den Versuchen in Abbildung 5-1 oder 5-4 behindert wird.



**Abbildung 5-7:** CVs einer gesättigten Lösung an LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI auf einem mit Polystyrolkugeln bedeckten Kupferblech; Vorbehandlung des Substrates durch Erhitzen bei 100°C für 2 h mit anschließender Behandlung mit Luft-Plasma für 10 s; Scangeschwindigkeit: 10 mV s<sup>-1</sup>

Im ersten Voltammogramm (rot) zeichnet sich nur ein breiter Reduktionspeak ab, der bei -1,6 V beginnt und bei -2,95 V seinen Maximalwert erreicht. Erst im zweiten CV (grün) beginnt sich ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie in den vorherigen Voltammogrammen darzustellen. Vor der Volumenabscheidung, welche hier bei -2,75 V beginnt, werden noch zwei weitere Peaks bei den Potentialen -1,4 V und -2,3 V sichtbar. Damit scheint dieses CV im gesamten Potentialbereich um einen Wert von +0,3 V verschoben, im Vergleich zu den Proben ohne Plasma-Behandlung. Das dritte CV, im Diagramm blau dargestellt, wurde während der Volumenabscheidung des Lithiums gestoppt. Eine Übersicht über die gefundenen Strukturen auf der Elektrode ist in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-8 dargestellt.





**Abbildung 5-8:** REM-Aufnahmen des Lithiums nach der Aufnahme der CVs aus Abb. 5-7; Elektrolyt: gesättigte Lösung von LiTFSI in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; Vorbehandlung des Substrates durch Erhitzen bei  $100^\circ\text{C}$  für 2 h mit anschließender Behandlung mit Luft-Plasma für 10 s; Polystyrolkugeln mit THF aufgelöst

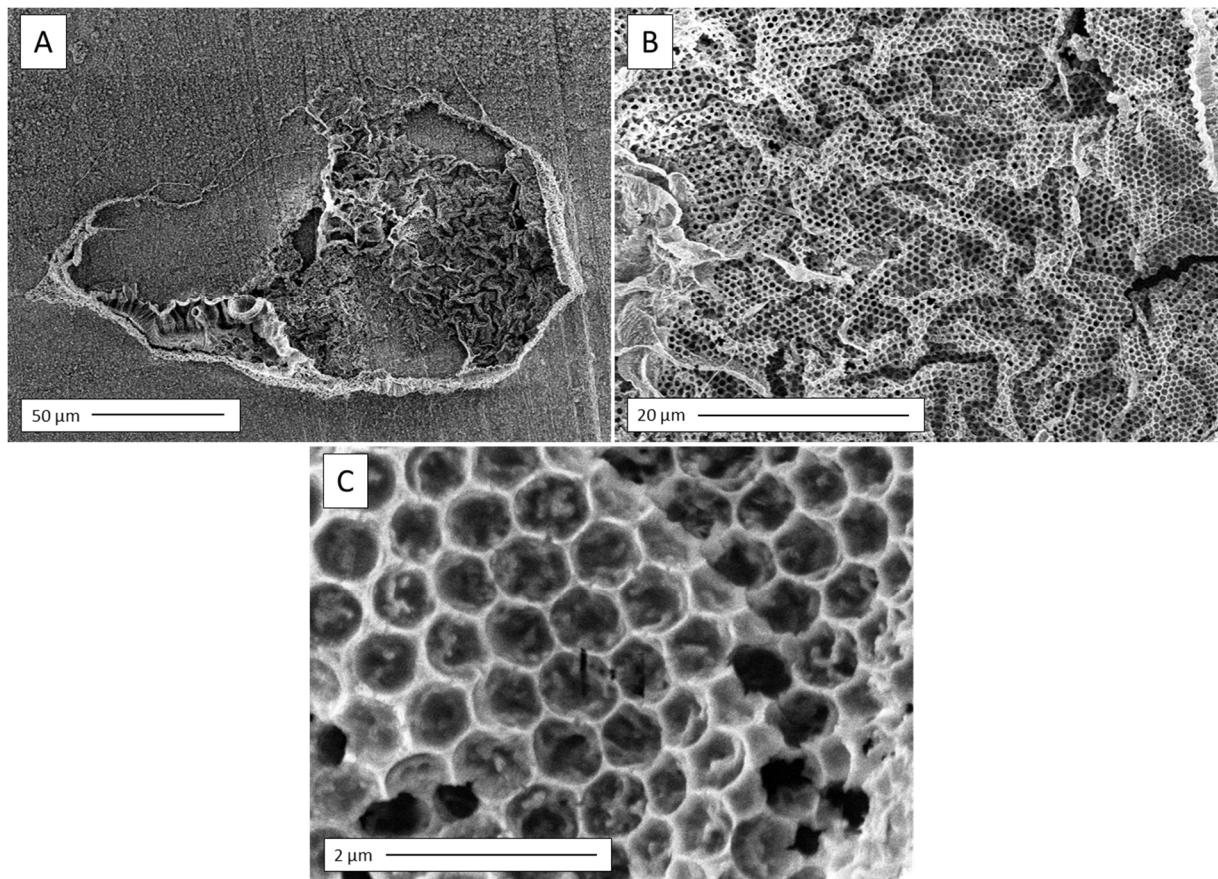
Die Behandlung der Probe mit Plasma führte anscheinend zu einer Modifikation der Oberfläche der PS-Kugeln, wie sie bereits von Wegewitz et al. [77] und Vesel [88] beobachtet wurde. Als Folge daraus konnten diese nach der Abscheidung nicht mehr vollständig in THF aufgelöst werden. Die Kugeln waren zum Teil noch vollständig vorhanden (Bild A und B), oder erscheinen wie eingefallen

(Bild F). An einigen Stellen, an denen die Lösung bis an die Elektrodenoberfläche gelangt ist, konnte das Lithium innerhalb der ersten Monolage der Kugeln abgeschieden werden.

Die Bilder C-E zeigen die entsprechenden REM-Aufnahmen dazu. Dort sind deutlich die hellen Konturen des abgeschiedenen Lithiums zu erkennen, welche gleichmäßig dunkle Spots einrahmen, an denen zuvor die PS-Kügelchen saßen. Jedoch sind diese Stellen nur vereinzelt auf der Elektrodenoberfläche zu finden, und im Gegensatz zu den mehrlagigen makroporösen Strukturen, die zuvor hergestellt wurden, konnten mit dieser Vorbehandlung der Probe keine derartigen Strukturen erzeugt werden. Der größte Teil der Elektrode ist mit dem Polystyrol bedeckt, oder die Kupferoberfläche liegt frei.

Weiterhin wurde die Abscheidung in einem experimentellen Aufbau untersucht, der dem Aufbau in einer Batterie ähnlich ist. Dafür wurde die Messzelle, wie im Kapitel 4 genauer beschrieben, aus dem Kupferblech mit den Polystyrol-Kugeln, dem Separator (2 Lagen), der Lithiumfolie und dem Stahlstempel schichtweise aufgebaut, sodass hier ohne Referenzelektrode gearbeitet wurde. Daher wurden auch keine Zyklovoltammogramme aufgenommen, sondern auf die bereits existierenden Werte aus früheren Messungen zurückgegriffen. Das Substrat wurde in diesem Fall nicht erwärmt, da die Kügelchen durch den Druck, den der Stempel auf das System ausübt, zusammengehalten werden sollten. Die Abscheidung des Lithiums erfolgte aus einer gesättigten Lösung von LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI. Nach 30 Minuten Benetzungszeit erfolgte die Applikation des Separators auf das benetzte Substrat, sodass die Elektrodenfläche komplett von dem Separator abgedeckt wurde und dieser vollständig mit Elektrolyt getränkt war. Es musste jedoch darauf geachtet werden, dass die Menge an Elektrolyt nicht zu groß ist, damit sie nicht über den Stempel hinaus gedrückt wird. Auf den Separator folgten die Lithiumfolie und der Stahlstempel. Der Stempel und die Kabel sollten mit ihrem Gewicht auf den Messaufbau und somit die Polystyrol-Kugeln auf die Elektrode drücken. Nach dem vollständigen Aufbau des Systems wurde das Lithium direkt bei einem Potential von -3,1 V für 20 Minuten abgeschieden. Die Aufnahmen aus dem REM sind in Abbildung 5-9 dargestellt.

Zunächst ist auch hier erkennbar, dass die Abscheidung nur stellenweise als makroporöse Struktur gebildet wurde, während sich das Lithium auf dem Großteil der Elektrodenoberfläche als Schicht abgeschieden hat (Bild A). An den Stellen, wo die Herstellung der inversen Opalstruktur erfolgreich war, lassen sich einige neue Beobachtungen machen. Die REM-Aufnahme in Bild B zeigt die Oberflächenbeschaffenheit des makroporösen Lithiums. Das scharf abgegrenzte Wellenmuster der Oberfläche der Abscheidung spricht dafür, dass das Lithium während der Abscheidung bis direkt an den Separator heran gewachsen ist. Die Oberflächenstruktur der Abscheidung erscheint als ein Abbild der Separatoroberfläche, da dieser nicht vollständig eben auf dem Substrat auflag und dem Lithium eine Form vorgab, in die es wachsen konnte.



**Abbildung 5-9:** REM-Aufnahmen von makroporösen Lithiumstrukturen nach der Abscheidung bei -3,1 V für 20 Minuten in einem Batterie-ähnlichen Versuchsaufbau; Elektrolyt: gesättigte Lösung von LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; keine Vorbehandlung des Substrats; Polystyrolkugeln mit THF entfernt

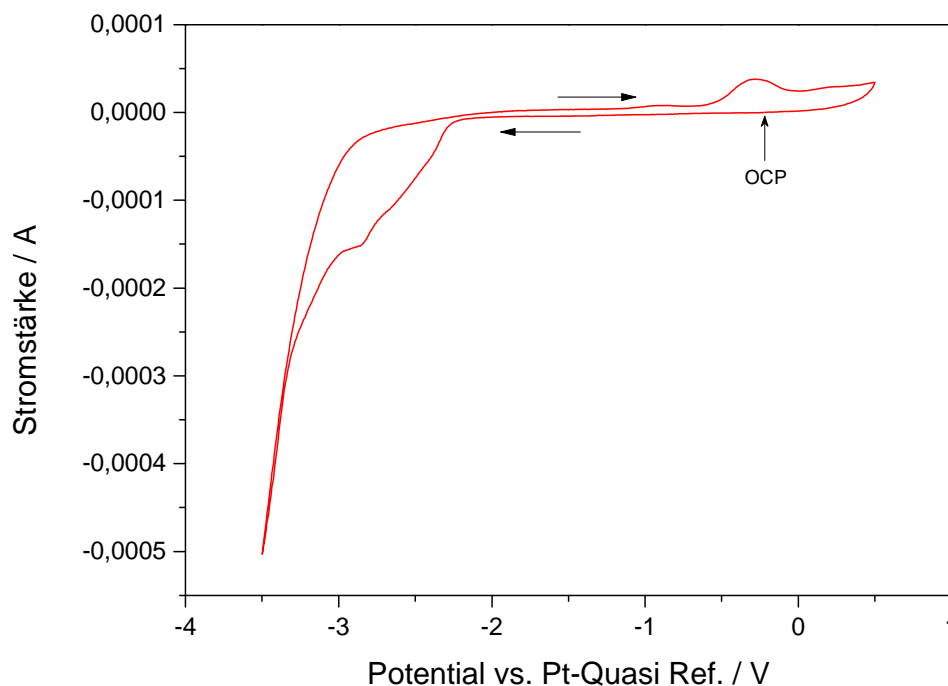
Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass die poröse Struktur des Lithiums über die gesamte Oberfläche sichtbar ist, wie aus den Bildern B und C deutlich wird. Als wichtige Erkenntnis aus diesem Versuch zeigte sich, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Abscheidung, unter Beibehaltung der makroporösen Struktur des Lithiums, variiert werden kann. Somit wäre auch denkbar, das Lithium gezielt gegen ein Muster wachsen zu lassen, welches beispielsweise eine gleichmäßig gewellte Oberflächenstruktur besitzt.

Diese Eigenschaft des Lithiums, sich durch ein Templat in eine bestimmte Form abscheiden zu lassen, wurde sich auch für die folgenden Versuche zu Nutze gemacht.

### 5.1.2 Lithium-Nanoröhrchen [P3]

In diesem Abschnitt werden die Synthese von Lithium-Nanoröhrchen erläutert und die Ergebnisse aus den Versuchen diskutiert.

Für die Herstellung der Röhrchen wurde ein Templat-gestütztes Verfahren angewandt, das ermöglicht, Lithium in eine vorgegebene Matrix hinein abzuscheiden. Als Vorlage dienten Nanofiltrationsmembranen aus Polycarbonat, deren Poren einen mittleren Durchmesser von 200 nm besitzen. Für eine genauere Beschreibung der Probenvorbereitung sei hier auf das entsprechende Kapitel 4.2 im Experimentalteil verwiesen. Die ersten Untersuchungen wurden mit reiner ionischer Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>] TFSI durchgeführt, um zu ermitteln, ob potentialabhängige Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Membran auftreten. Dafür wurde eine Strom-Spannungs-Kurve (Zyklovoltammogramm) innerhalb der Potentialgrenzen von -3,5 V und +0,5 V mit einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s<sup>-1</sup> aufgenommen (Abb. 5-10).

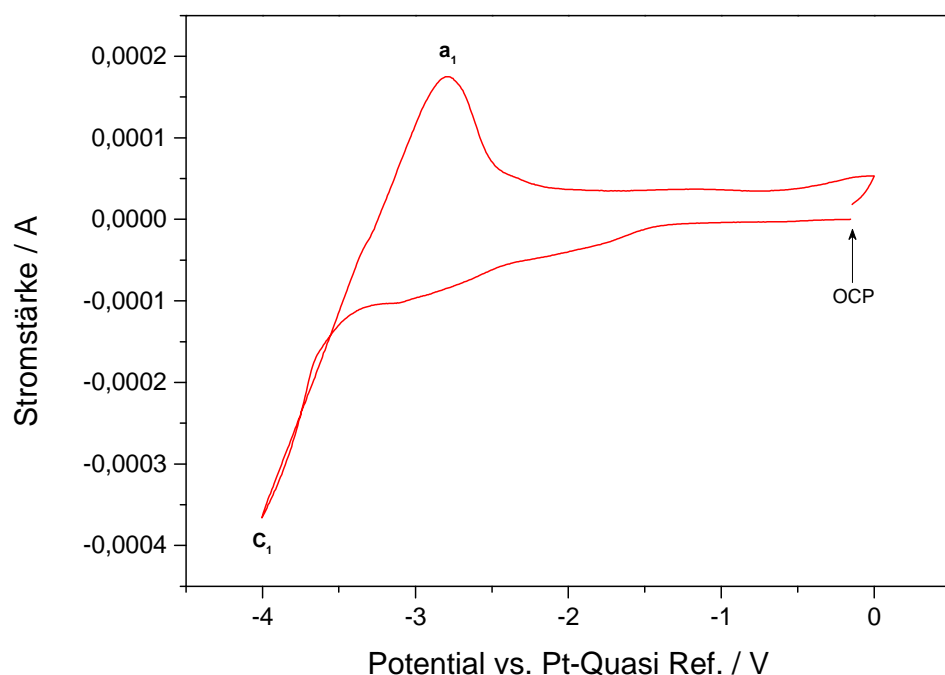


**Abbildung 5-10:** CV der reinen [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm); Scangeschwindigkeit: 10 mV s<sup>-1</sup>

Die Begrenzung des elektrochemischen Stabilitätsfensters der IL wird dabei durch die vergleichsweise hohe Reaktivität des Kupfers beeinflusst. Nach Aufbringen der Kupferschicht auf die Membran

kommt es durch Kontakt mit der Atmosphärenluft zu einer partiellen Oxidation des Kupfers auf beiden Seiten der Membran. Im Voltammogramm zeigte sich dies in einem breiten Reduktionspeak zwischen -2,2 V und -3 V, welcher auf die Reduktionsreaktion des Kupfers zurückgeführt werden kann. Direkt im Anschluss beginnt die Stromstärke, auf Grund der Zersetzung des TFSI-Anions der ionischen Flüssigkeit, rasant zu steigen. Im weiteren Verlauf des CV erscheint bei -0,3 V ein Peak, der eine partielle Oxidation des Kupfers widerspiegelt. Dieses Verhalten von Kupfer in IL wurde bereits 2010 in einer Arbeit von Ismail et al. [89] beschrieben.

Die voltammetrischen Messungen mit der reinen ionischen Flüssigkeit auf der besputterten Membran ließen darauf schließen, dass die PC-Membran keinen Einfluss auf die Elektrochemie innerhalb der Messzelle ausübt. Für die anschließenden Untersuchungen zur Lithiumabscheidung wurde eine Lösung aus [Py<sub>1,4</sub>] TFSI und LiTFSI mit einer Konzentration von 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI verwendet. Ein resultierendes Zyklovoltammogramm (Abb. 5-11) zeigt das gleiche charakteristische Verhalten von Lithium wie zuvor in den Untersuchungen mit der Polystyrol-Matrix.



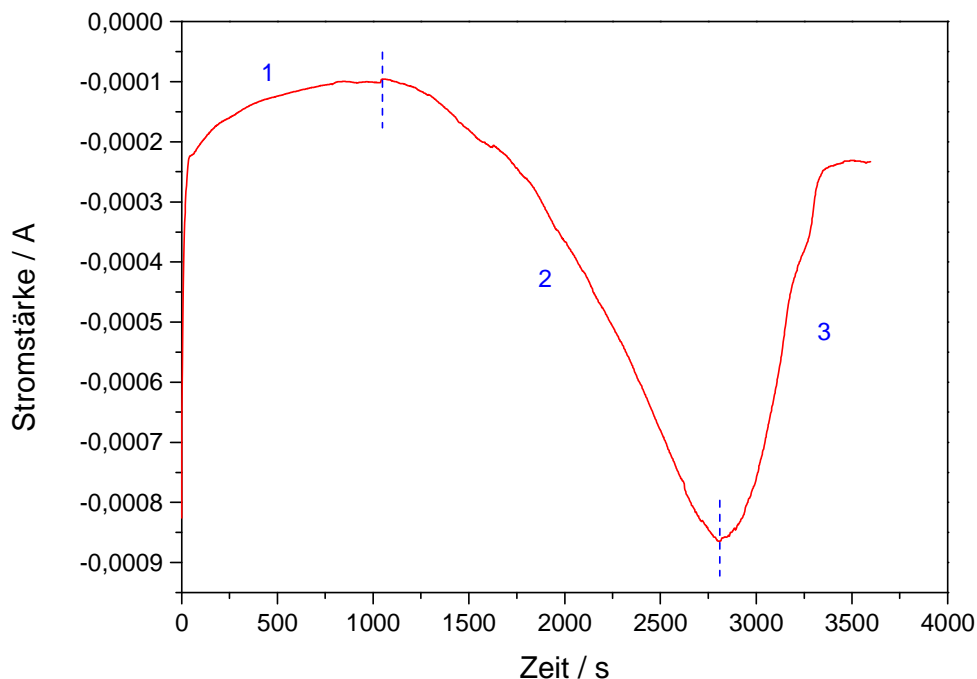
**Abbildung 5-11:** CV von 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm); Scangeschwindigkeit: 10 mV s<sup>-1</sup>

Das Zyklovoltammogramm wurde vom Ruhepotential (OCP) aus in Richtung des unteren Umkehrpotentials bis -4 V aufgenommen. In diesem Abschnitt zeichnen sich vor der



Volumenabscheidung des Lithiums zwei breite Schultern ab, bei ca. -2 V und ca. -3 V. Diese können zum einen auf die partielle Oxidation der Kupferschicht hinweisen und zum anderen auf eine Legierungsbildung zwischen Lithium und Kupfer, sowie der damit einhergehenden Underpotentialabscheidung des Lithiums [85,86]. Beginnend bei einem Potential von -3,2 V, schließt sich direkt die Volumenabscheidung von Lithium an. In diesem Potentialbereich kommt es zusätzlich zur elektrochemischen Zersetzung der ionischen Flüssigkeit [90].

Die elektrochemische Abscheidung des Lithiums erfolgte dann aus der ionischen Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>] TFSI mit 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI. Ausgehend von den voltammetrischen Messungen der Lösung wurde das Lithium bei einem konstanten Potential von -3,55 V für die Dauer von 15, 30, 45 und 60 Minuten abgeschieden. Das Potential wurde bewusst nahe am Beginn der Volumenabscheidung des Lithiums gewählt, um so die Abscheidungsrate des Metalls in die Poren zu kontrollieren und gleichzeitig die Menge an Zersetzungsprodukten der IL zu begrenzen. Für die Abscheidung von Lithium über 60 Minuten ist in Abb. 5-12 exemplarisch die resultierende Strom-Spannungs-Kurve dargestellt, aus der sich verschiedene Abschnitte der elektrochemischen Abscheidung ableiten lassen.



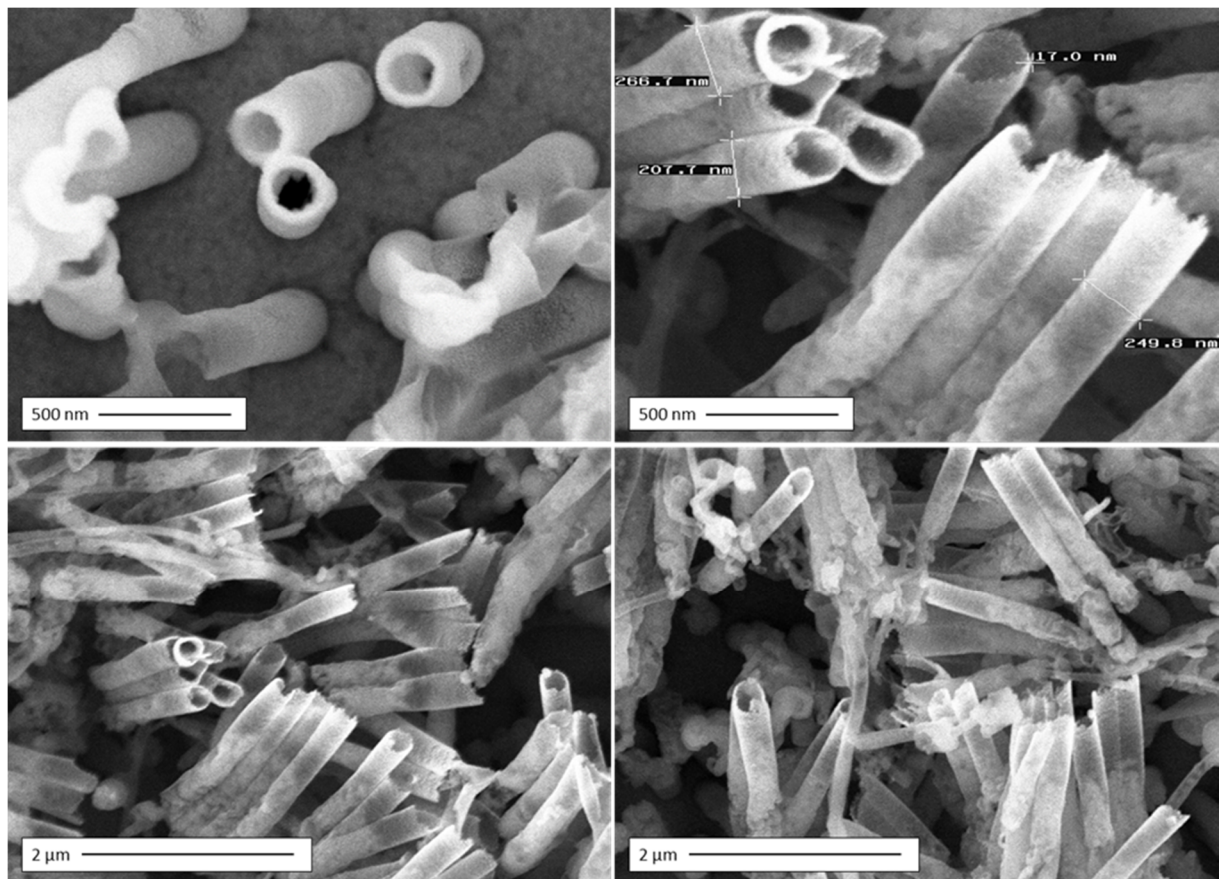
**Abbildung 5-12:** Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung von Lithium bei -3,55 V für 60 Minuten in die Poren (Durchmesser 200 nm) einer mit Kupfer besputterten (200 nm) PC-Membran; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI

Der erste Abschnitt entspricht dem Bereich in den ersten 17,5 Minuten der Abscheidung. Hier sinkt die Stromstärke auf einen Wert von rund -0,1 mA ab. Darauf steigt der Strom in Abschnitt 2 kontinuierlich an, bis nach etwa 48 Minuten der Maximalwert von rund -0,84 mA erreicht wurde. Im dritten Abschnitt sinkt die Stromstärke erneut stark ab und nähert sich nach 56 Minuten einem Wert von -0,24 mA an und verläuft konstant weiter bis zum Ende der Messung.

Bezugnehmend auf diese Aufgliederung des Kurvenverlaufs wurden die zeitlichen Schritte der Abscheidungen den unterschiedlichen Abschnitten angepasst. Für die Länge der Abscheidung wurden Zeiten von 15, 30, 45 und 60 Minuten gewählt, sodass für jeden Abschnitt mindestens eine Abscheidung durchgeführt wurde. Die Strom-Zeit-Kurven zu den jeweiligen Abscheidungszeiten sind im Anhang (Abb. A-4, A-6, A-8) angefügt.

Die Abscheidung des Lithiums über 15 Minuten lieferte ebenmäßig geformte Nanoröhrchen, von denen einige frei auf der Oberfläche stehen (Abb. 5-13) und die gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt sind (Abb. A-5).

Mit Hilfe von REM-Aufnahmen konnten die Durchmesser der Röhrchen auf Werte zwischen 208 nm bis etwa 267 nm bestimmt werden und korrelierten sehr gut mit dem vorgegebenen mittleren Porendurchmesser der Membran von 200 nm. Die Abweichungen können mit der Porendurchmesserverteilung erklärt werden, die während der Herstellung der Membran entsteht. Beim Ätzen wird die Membran mit Ionen bestimmter Energie beschossen, die beim Durchtritt durch die Membran einen Kanal entstehen lassen. In Abhängigkeit von der Energie der Ionen entstehen beim Ätzen Poren mit einem größeren oder kleineren Durchmesser. Dadurch kommt es zu geringen Abweichungen in den Porendurchmessern innerhalb des Ätzevorgangs.

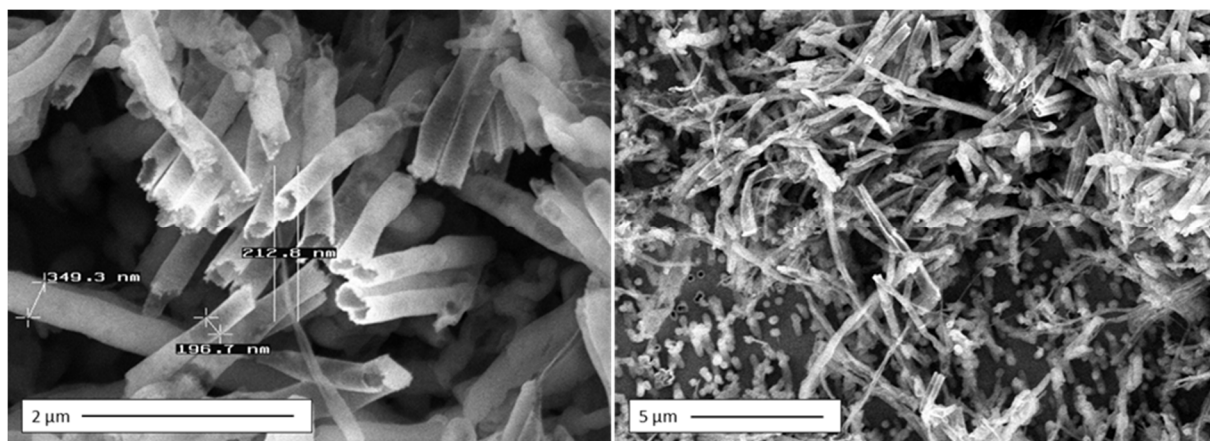


**Abbildung 5-13:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 15 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

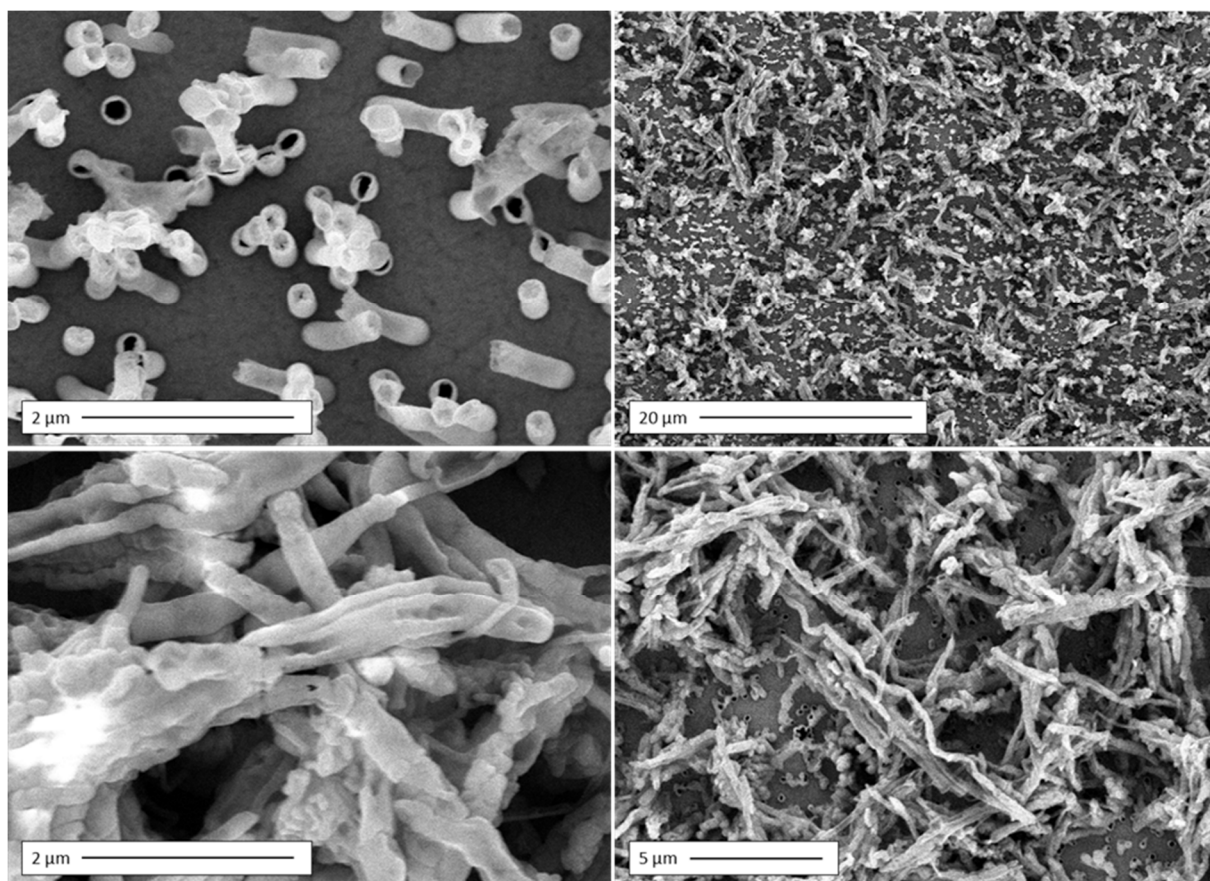
Es zeigte sich deutlich ein gerichtetes Wachstum des Lithiums während der Abscheidung entlang der Porenwände. Zudem unterstützten die Aufnahmen in Abbildung 5-13 die Beobachtungen, die bereits bei der Herstellung der makroporösen Lithiumstrukturen (Kap. 5.1) gemacht wurden.

Das gleiche Wachstumsverhalten zeigt sich bei der Abscheidung des Lithiums über 30 Minuten (Abb. 5-14). In den meisten Fällen entstanden ebenfalls Nanoröhrchen, die gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche zu finden waren (Abb. A-7). Es zeigte sich jedoch, dass die ersten Nanoröhrchen sich zu füllen beginnen und Nanodrähte formen.





**Abbildung 5-14:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 30 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

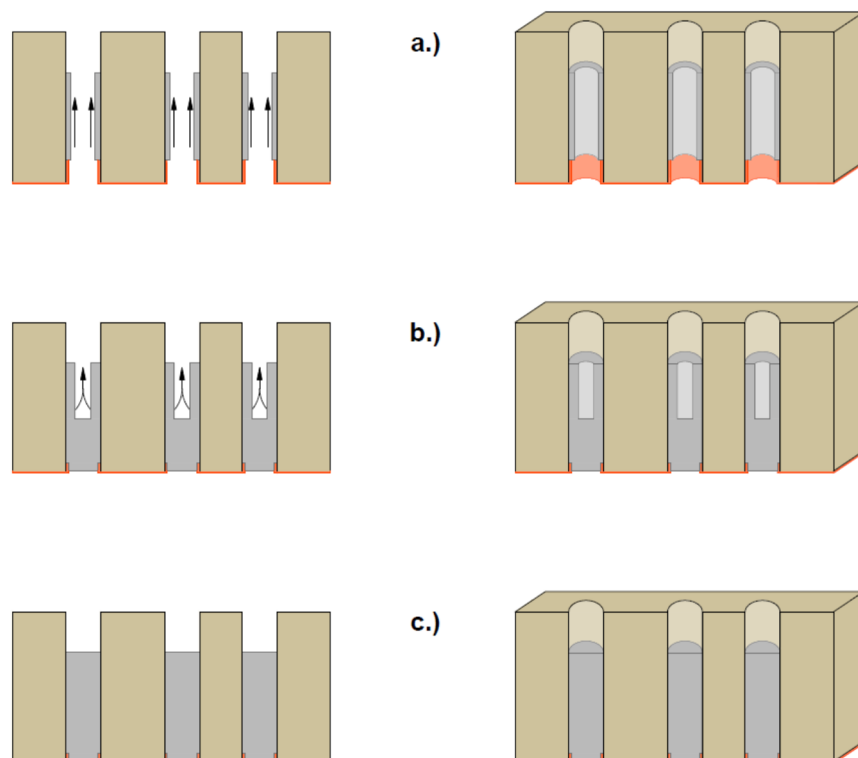


**Abbildung 5-15:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 45 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

Bei gleichen Versuchsparametern wurde die Abscheidung nach einer Dauer von 45 Minuten bei der maximalen Stromdichte von  $3,3 \text{ mA cm}^{-2}$  gestoppt. Hier zeigten sich in den REM-Aufnahmen deutlich mehr Nanodrähte, die dicht und kompakt auf der ganzen Oberfläche lagen (Abb. 5-15).

Im Vergleich der unterschiedlichen Abscheidungszeiträume fällt auf, dass die Lithiumstrukturen zunehmend ungeordnet erschienen, je länger abgeschieden wurde. Dabei lassen sich kaum noch Unterschiede zwischen den Abscheidungen nach 45 und 60 Minuten ausmachen. Die Abscheidungskurve für die Dauer von 45 Minuten (Abb. A-8), sowie die entsprechenden Bilder der Abscheidung nach 60 Minuten (Abb. A-9), finden sich im Anhang.

Eine Theorie für den zeitlichen Ablauf der Abscheidung des Lithiums in die Poren ist in der Abbildung 5-16 schematisch dargestellt. Innerhalb der ersten 15 Minuten der Abscheidung wächst das Lithium in einer dünnen Schicht entlang der Porenwände und formt die Nanoröhrchen (a.). Dieses Wachstumsverhalten könnte dadurch gesteuert werden, dass während des Sputterns ein Teil des Kupfers in die Poren gelangt. Dies wird noch einmal in Bild C der Abbildung A-2 (siehe Anhang) deutlich. Dadurch bilden sich in den Poren kurze Kupferröhrchen, an denen das Lithium beginnen könnte, sich abzuscheiden.



---

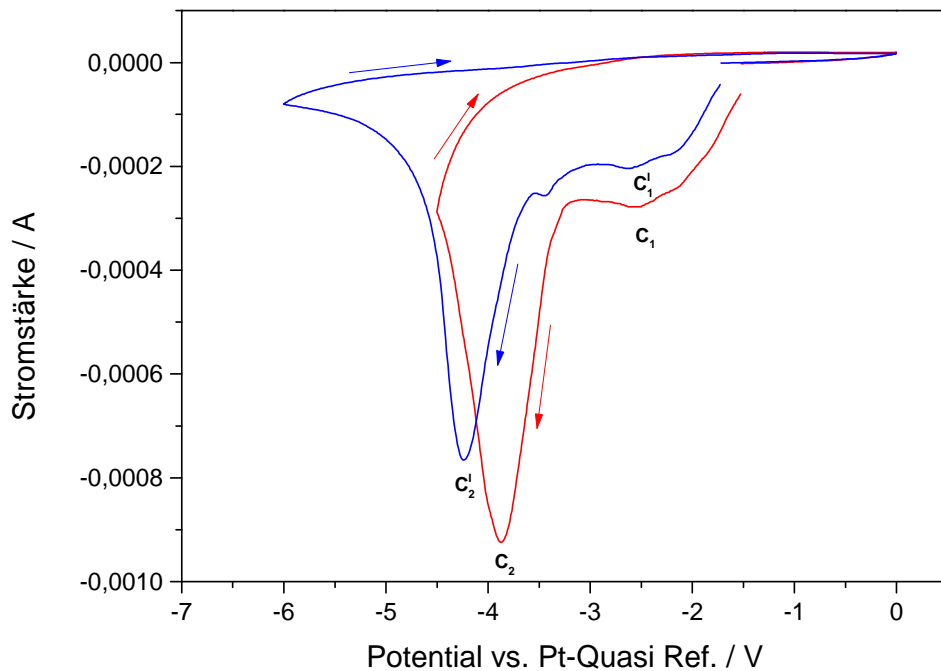
**Abbildung 5-16:** Schematische Darstellung der Abscheidung von Lithium, aus  $0,5 \text{ mol kg}^{-1} \text{ LiTFSI}$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; a.) Abscheidung des Lithiums als Nanoröhrchen in den ersten 15 Minuten, b.) Auffüllen der Nanoröhrchen bis 30 Minuten nach Beginn der Abscheidung, c.) Lithium-Nanodrähte nach einer Zeit von 45 Minuten

Mit zunehmender Abscheidungszeit (30 Minuten) nimmt die Wandstärke der Nanoröhrchen zu und die Nanoröhrchen beginnen sich zu füllen (b.). Nach 45 Minuten sind dann nur noch Nanodrähte zu finden (Teil c.)).

Der entwickelte Versuchsablauf wurde für erste Abscheidungsversuche mit einer weiteren ionischen Flüssigkeit adaptiert. Dabei handelte es sich um das 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imid ([Py<sub>1,4</sub>] FSI), welches unter Zugabe von Lithium-Salz eine höhere elektrochemische Stabilität besitzen soll als [Py<sub>1,4</sub>] TFSI.

Die Untersuchung der reinen [Py<sub>1,4</sub>] FSI auf einer mit Kupfer beschichteten Membran zeigte faktisch das gleiche elektrochemische Verhalten wie die reine [Py<sub>1,4</sub>] TFSI (Anhang A-10). Im Gegensatz dazu, zeigte [Py<sub>1,4</sub>] FSI unter Zugabe von 0.5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI ein unerwartetes elektrochemisches Verhalten.

Das Zyklovoltammogramm der Li-Ionen-haltigen Lösung (Abb. 5-17) wurde bei -1,5 V (OCP) gestartet und wies bis zum ersten Umkehrpotential bei -4,5 V zwei Redoxprozesse auf. Der breite Peak C<sub>1</sub> zwischen -1,5 V und -3,2 V kann auch hier ein Indiz für Unterpotentialabscheidung, Legierungsbildung und Reduktionsprozesse der teilweise oxidierten Kupferschicht sein. Der Peak war in dieser Lösung stärker ausgeprägt als unter der Verwendung von [Py<sub>1,4</sub>] TFSI. Der zweite Peak C<sub>2</sub> bei -3,9 V repräsentiert die Volumenabscheidung von Lithium aus der Lösung. Bei Betrachtung des Rückscans fällt auf, dass, anders als bei der ionischen Flüssigkeit mit dem TFSI-Anion, keine Oxidation des Lithiums auftrat. Die Abscheidung des Lithiums aus dieser IL war demnach irreversibel und legte die Vermutung nahe, dass sich zusätzlich eine Passivierungsschicht ausbildet, die eine erneute Oxidation des Lithiums verhindert. Das Abscheidungspotential des Metalls zeigte sich im Voltammogramm ebenfalls im Bereich der Zersetzung der reinen [Py<sub>1,4</sub>] FSI, siehe Abbildung A-10. Daraus kann gefolgert werden, dass sich diese Schicht aus Zersetzungsprodukten der ionischen Flüssigkeit und deren Produkten aus Reaktionen mit dem Lithium zusammensetzt. Im Voltammogramm, das bis zu einem Umkehrpotential von -6 V aufgenommen wurde, zeichnen sich zwei Reduktionspeaks C<sub>1</sub>' (-2,3 V) und C<sub>2</sub>' (-4,2 V) ab, die mit denen aus vorherigen Messungen korrelieren (blaue Linie in Abb. 5-17). Im Vergleich zu anderen Zyklovoltammogrammen der reinen ionischen Flüssigkeiten, sowie den Lösungen aus [Py<sub>1,4</sub>] TFSI mit LiTFSI, konnte in diesen Messungen in Abbildung 5-17 kein definierter Zersetzungspeak des Anions der IL gefunden werden. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Ausbildung einer passivierenden Schicht sein, die während des Abscheidungsprozesses entsteht.



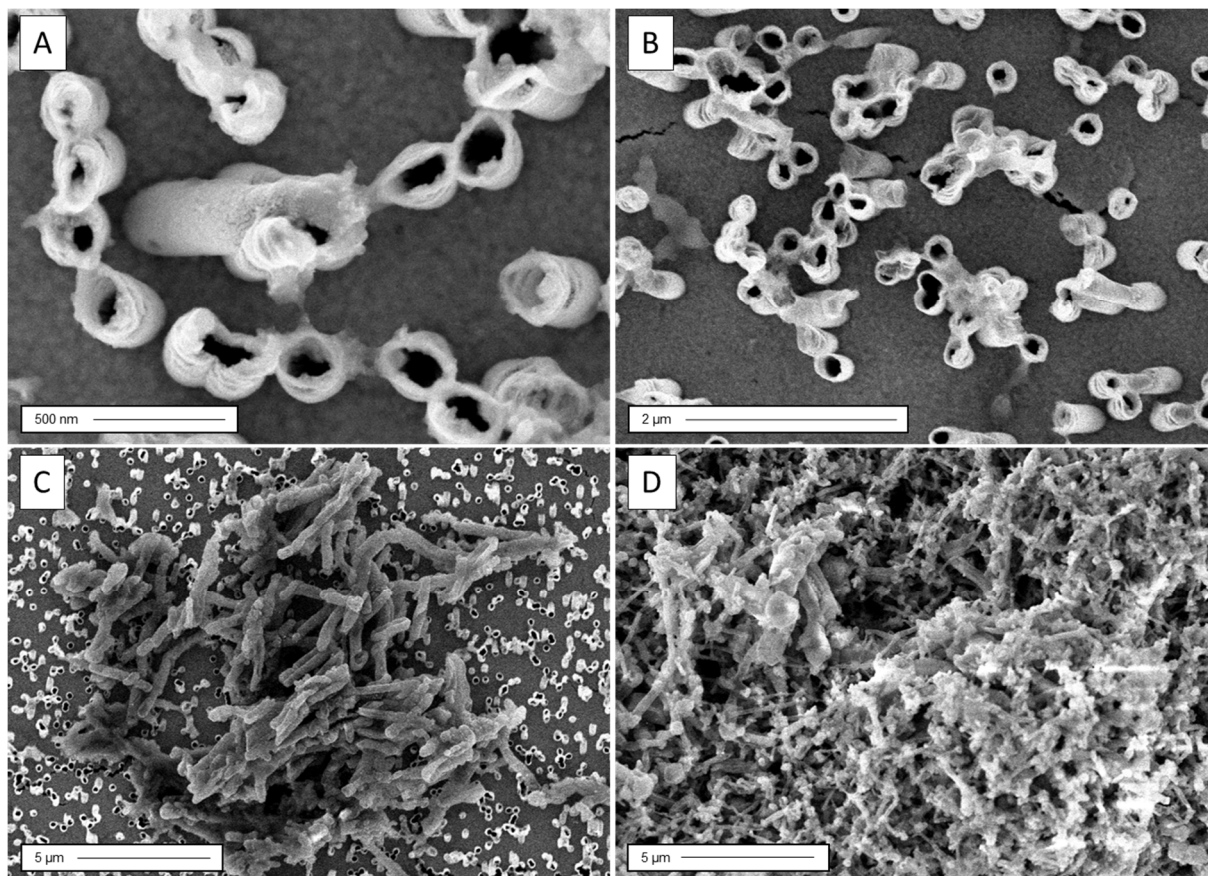
**Abbildung 5-17:** CVs von  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ FSI}$  bis  $-4,5 \text{ V}$  (rote Linie) und bis  $-6 \text{ V}$  (blaue Linie); Arbeitselektrode ist eine mit  $200 \text{ nm}$  Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser  $200 \text{ nm}$ ); Scangeschwindigkeit:  $10 \text{ mV s}^{-1}$

Im nächsten Schritt wurde Lithium aus einer  $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$  LiTFSI Lösung in die Membran hinein abgeschieden und der Einfluss von  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ FSI}$  auf die Abscheidung untersucht. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde mit dem gleichen Versuchsaufbau wie im vorigen Abschnitt gearbeitet.

Für Abscheidungen aus  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ FSI}$  wurde ein konstantes Potential von  $-4 \text{ V}$  für die Dauer von 15 und 30 Minuten angelegt und parallel dazu Stromstärke-Zeit-Kurven aufgezeichnet (Abb. A-11). Bilder A und B der folgenden Abbildung 5-18 zeigen die entsprechenden REM-Aufnahmen der Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung über 15 Minuten. Als Ergebnis sind meist freistehende Nanoröhrchen mit einer Länge von weniger als  $500 \text{ nm}$  entstanden. Zudem schien das Wachstum innerhalb der Poren weniger gleichmäßig zu erfolgen als bei der Abscheidung aus der ionischen Flüssigkeit  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$  (Abbildung 5-13), erkennbar an den oberen Rändern der Röhrchen. Diese erschienen nicht so ebenmäßig wie bei den vorangegangenen Abscheidungen.

Nach Abscheidung über 30 Minuten, lassen sich in den Bildern C und D der Abbildung 5-18 hauptsächlich sehr kurze Nanoröhrchen auf der Elektrodenoberfläche finden. Ein Teil der entstandenen Lithiumröhrchen wurde mit zunehmender Dauer der Abscheidung aufgefüllt, so dass sie eher Nanodrähten glichen, die agglomerierten und komplexe, ungeordnete Strukturen bildeten. Bei der

Interpretation dieser Aufnahmen muss immer auch den Einfluss der Zersetzungsprodukte der IL berücksichtigt werden. Auch wenn sich die Stabilität der Lösung unter Zugabe von Lithiumsalz scheinbar erhöhte, befand man sich bei Potentialen von -4 V bereits im Bereich der Zersetzung der reinen ionischen Flüssigkeit, so dass auch in der lithiumhaltigen Lösung dieser Prozess nicht ausgeschlossen werden konnte.



**Abbildung 5-18:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -4 V; A und B nach 15 Minuten; C und D nach 30 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Polycarbonat-Membran (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] FSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

In der Zusammenfassung dieser Ergebnisse kann man auf eine Abhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens von Lithium in Bezug auf die verwendete ionische Flüssigkeit schließen. In den jeweiligen Zyklovoltammogrammen der Li-Ionen-haltigen ionischen Flüssigkeiten [Py<sub>1,4</sub>] TFSI und [Py<sub>1,4</sub>] FSI zeichnete sich der Peak für die Volumenabscheidung des Lithiums bei etwa dem gleichen Potential ab. Für eine Lösung aus [Py<sub>1,4</sub>] TFSI mit LiTFSI waren die Peaks für die Reduktion und Oxidation des Lithiums deutlich erkennbar. Hingegen war auffällig, dass eine Lösung aus dem gleichen Lithiumsalz in [Py<sub>1,4</sub>] FSI eine höhere elektrochemische Stabilität im kathodischen Bereich aufzuweisen schien und auch der Oxidationspeak des Lithiums fehlte. Die Abscheidung aus der ionischen Flüssigkeit mit dem

TFSI-Anion lieferte, den Aufnahmen zufolge, qualitativ bessere Nanoröhrchen. Hier ließen sich die Nanoröhrchen sichtlich gleichmäßiger herstellen als aus der [Py<sub>1,4</sub>] FSI. Daher wurden die Nanoröhrchen für die XPS-Messungen aus der [Py<sub>1,4</sub>] TFSI-Lösung hergestellt. Zur genaueren Analyse der hergestellten Nanoröhrchen wurden diese mittels XPS untersucht.

### 5.1.3 XPS-Messungen an Lithium-Nanoröhrchen

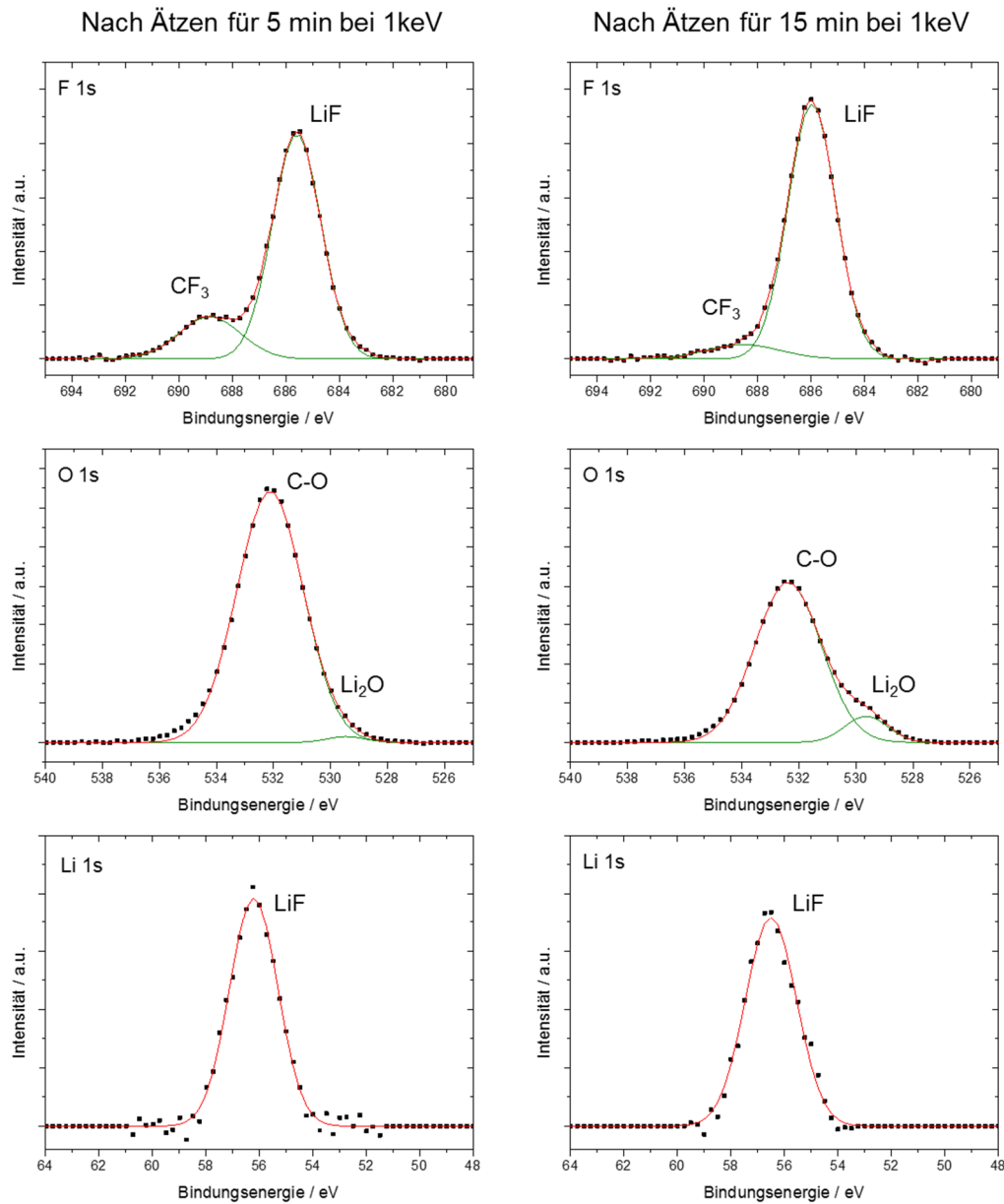
Die XPS-Messungen an den Lithium-Nanoröhrchen sollten besseren Aufschluss darüber geben, in welcher elementaren Zusammensetzung das abgeschiedene Lithium auf dem Substrat vorliegt. Diese Methode ist eine oberflächennahe Methode und eignet sich somit für die Analyse der Nanoröhrchen, da diese nur als dünne Schicht auf der Kupferschicht liegen.

Für die Bestimmung verschiedener Verbindungen zu den gemessenen Peaks wurde hauptsächlich die Veröffentlichung von P.C. Howlett et al. [90] herangezogen. Sie untersuchten die Zusammensetzung der Solid Electrolyte Interphase (SEI), die sich nach mehrmaligem Abscheiden und Auflösen von Lithium auf Elektroden aus Lithium und mit Lithium beschichtetem Kupfer ausbildet. Als Elektrolyt wurden ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen Pyrrolidinium-Kationen verwendet. Die XPS-Messungen an den Elektroden zeigten eine signifikante Menge ionischer Flüssigkeit auf der äußeren Elektrodenoberfläche. Anschließend wurden durch einen Ätzprozess mit Argonionen die oberen Schichten der Proben abgetragen und ein Einblick in die tieferen Schichten ermöglicht, wo sich deutliche Änderungen in der Zusammensetzung abzeichneten. In deren Messungen konnte ein wesentlicher Anteil an LiF und Li<sub>2</sub>O nachgewiesen werden.

In Abbildung 5-19 sind die jeweiligen Detailspektren für Fluor (F 1s), Sauerstoff (O 1s) und Lithium (Li 1s) vor (linke Spalte) und nach (rechte Spalte) einem 15-minütigen Ätzen der hergestellten Nanoröhrchen vergleichend dargestellt. Das Übersichtsspektrum für die Messung nach dem Ätzen findet sich im Anhang (Abb. A-12).

Die F 1s-Spektren weisen zwei Peaks auf, die Rückständen des TFSI-Anions ( $\text{-CF}_3^-$  bei 689,0 eV) und Lithiumfluorid (LiF) bei 686,0 eV zugeordnet werden konnten. Nach dem Ätzen ist der Peak des TFSI-Anions im Spektrum kaum noch vorhanden, was für ein Entfernen der Reste ionischer Flüssigkeit von der Oberfläche spricht. Gleichzeitig kam es zu einem Anstieg der Intensität des LiF-Peaks. Im O 1s-Spektrum wurde ein Peak bei 532,2 eV gemessen, welcher der Gruppe der C-O-Bindungen zugeordnet werden konnte. Hierbei scheint es sich um eine Überlagerung verschiedener Strukturen zu handeln, die mit der Auflösung dieses Gerätes nicht getrennt im Spektrum dargestellt werden konnten. Der Peak könnte auf die Anwesenheit von  $\text{-CO}_3^{2-}$  oder  $\text{-SO}_2^-$  und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiOH hinweisen, deren Bindungsenergien bei 532,5 eV und bei 532,0 eV liegen würden. Ein zweiter Peak deutet sich bei einer Bindungsenergie von 529,6 eV an. Nach dem Ätzen nahm die Intensität des Peaks bei 532,2 eV deutlich ab und ein zweiter Peak bei 529,6 eV trat hervor. Dies

deutet auf  $\text{Li}_2\text{O}$  in tieferen Schichten hin. Aus den Spektren für die Li 1s-Region konnte sowohl vor als auch nach dem Ätzen nur ein Peak bei 56,5 eV gefunden werden. Dieser weist eindeutig auf Lithiumfluorid hin. Metallisches Lithium hätte im Spektrum einen Peak bei 52,5 eV hervorgerufen.



**Abbildung 5-19:** Vergleich der XPS-Spektren von abgeschiedenen Lithium-Nanoröhrchen

Damit bestätigten die XPS-Messungen, dass das Lithium nach der Abscheidung in den oberflächennahen Bereichen nicht rein metallisch vorlag. Durch das niedrige Abscheidungspotential unter -3 V kommt es auch zur Zersetzung der IL, sodass es vermutlich schon während der Abscheidung zur Reaktion des Lithiums mit Zersetzungsprodukten der IL kommt.

Zusammenfassend lassen sich bei der Abscheidung von Lithium die erfolgreiche Synthese von makroporösen Strukturen und von Nanoröhrchen darstellen. Bei der Synthese der makroporösen Strukturen galt es, das Lithium in eine Matrix aus Polystyrolkugeln abzuscheiden, wobei sich die geringe Haftung der Polystyrol-Kügelchen am Kupfersubstrat als größtes Problem erwies. Um dieses Problem zu umgehen, wurden unterschiedliche Herangehensweisen vorgestellt, mit denen die Kugeln in Position gehalten werden sollten. Das beste Ergebnis ergab sich durch einfaches Erwärmen des Polystyroltemplats. Bei anschließenden Abscheidungen konnte beobachtet werden, dass das Lithium über mehrere Lagen der Kügelchen in die Matrix hinein abgeschieden wurde und dendritenfrei über die Matrix hinaus gewachsen ist. Damit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass der Einsatz des Polystyroltemplats die Ausbildung von Dendriten hemmt und somit zur höheren Sicherheit einer Batterie beitragen könnte.

Für die Synthese von Nanoröhrchen wurde das Lithium in die Poren einer PC-Membran abgeschieden. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich bei kurzen Abscheidungszeiten Nanoröhrchen bildeten, aus denen dann mit zunehmender Abscheidungsdauer Nanodrähte entstanden. Die Ergebnisse von XPS-Analysen zeigten hohe Anteile an Lithiumfluorid und korrelieren sehr gut mit Analysen in der Literatur. Die großen Mengen an Lithiumfluorid sind auf die Reaktion von Lithium mit Zersetzungsprodukten der IL zurückzuführen. Auf Grund der ähnlichen Parameter bei der Abscheidung des Lithiums könnten die Ergebnisse aus der Spektroskopie auch auf das makroporöse Lithium übertragen werden.

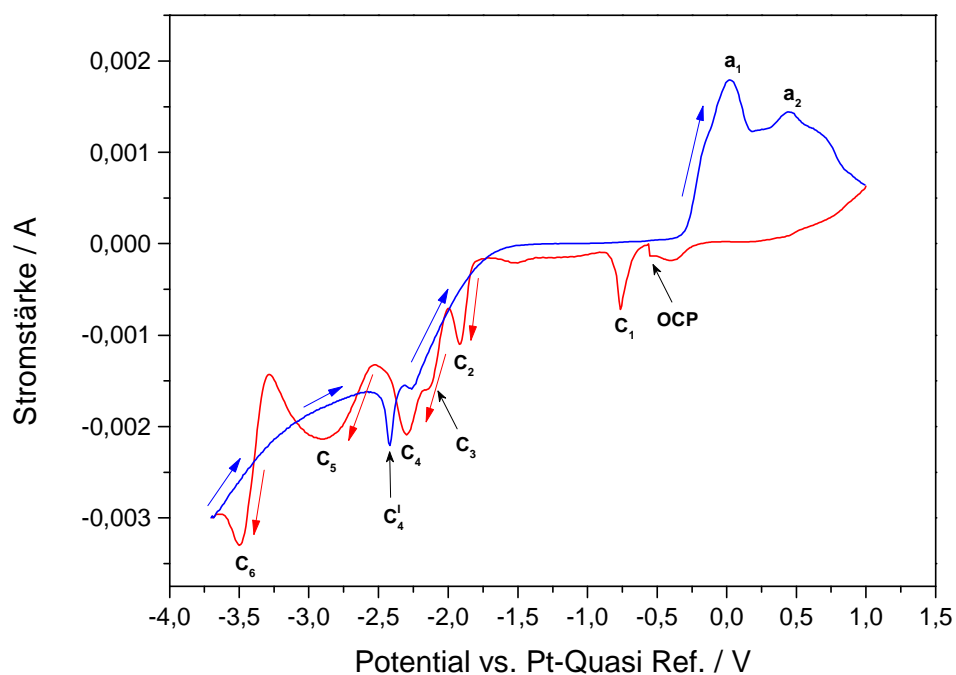
In der Anwendung der Ergebnisse wäre es denkbar, unter Verwendung verschiedener Template, Lithium in anderen Formen oder mit unterschiedlichen Oberflächenstrukturen abzuscheiden.



## 5.2 Silizium-Nanodrähte [P2]

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, dass der Einsatz von nanostrukturiertem Silizium als Anodenmaterial einen deutlichen Vorteil gegenüber dünnen kristallinen Siliziumschichten birgt. [6-8,91-94] In vielen Fällen wurde nanostrukturiertes Silizium, wie zum Beispiel Nanodrähte, durch energieintensive Verfahren wie der Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Methode (Vapour-Liquid-Solid, VLS) oder der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD) hergestellt. [6-8,91-94]

In diesem Kapitel soll die Synthese von Silizium-Nanodrähten durch elektrochemische Abscheidung aus einer ionischen Flüssigkeit (IL) analysiert werden. Als Grundlage dafür diente ein Templat-gestütztes Verfahren, bei dem die Abscheidung des Siliziums in die Poren einer Polycarbonat (PC) Membran erfolgte. Die Poren der Membran besaßen einen mittleren Durchmesser von 90 nm und als Elektrolyt wurde  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$  mit  $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ SiCl}_4$  verwendet. Im Zyklovoltammogramm (Abb. 5-20) der Elektrolytlösung zeichnete sich innerhalb der Potentialgrenzen von -3,7 V bis +1,0 V ein komplexes elektrochemisches Verhalten zwischen dem Silizium und dem Kupfer der beschichteten Membran ab.

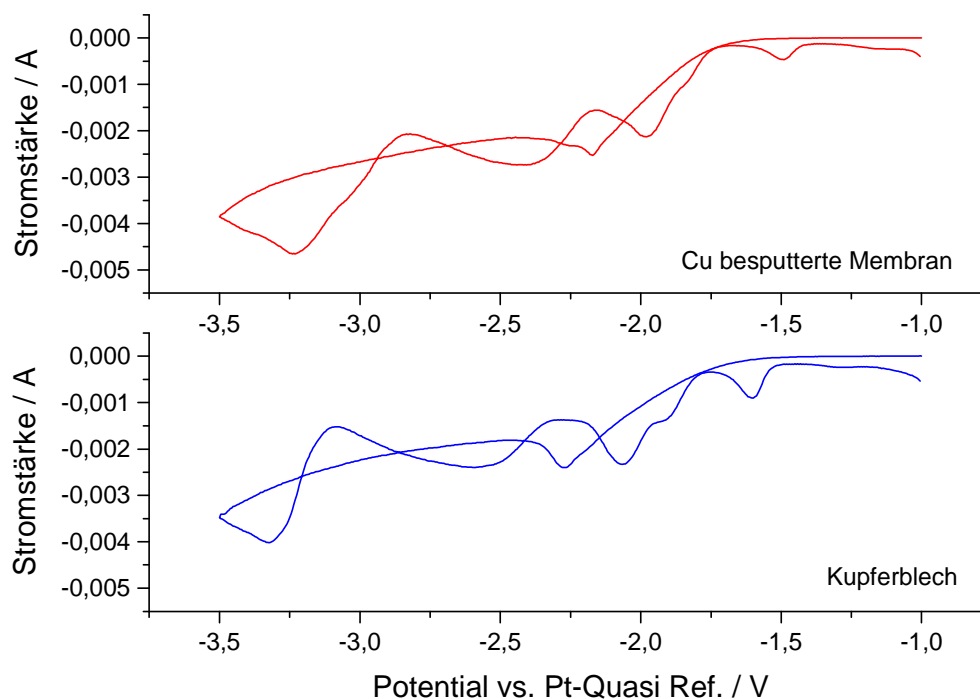


**Abbildung 5-20:** CV von  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; Arbeitselektrode ist eine mit 120 - 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 90 nm); Scangeschwindigkeit:  $10 \text{ mV s}^{-1}$

Zwischen dem Start der Messung am Ruhepotential und dem ersten Umkehrpotential bei -3,7 V traten insgesamt sechs Reduktionsprozesse auf, von denen nur  $C_5$  direkt mit der Abscheidung von Silizium in Verbindung gebracht werden konnte.

Die Reduktionspeaks  $C_1$  bis  $C_4$  weisen auf mögliche Legierungsbildungsprozesse zwischen Kupfer und Silizium hin, sowie auf Unterpotentialabscheidungen des Siliziums. Des Weiteren führte das Durchlaufen von zwei und mehr Zyklen zu Farbänderungen der Lösung, was auf die Bildung von subvalenten Silizium-Spezies (Oligochlorosilane) schließen lassen könnte. Der Reduktionspeak  $C_6$  (-3,5 V) befindet sich bereits im Bereich der Zersetzung der IL und könnte ursächlich für das Fehlen der Rückoxidation des Siliziums und des Erscheinen des Peaks  $C_4^I$  sein. Während des Rückscans, in der Abbildung blau dargestellt, wurde das Potential bis zu einem Wert von +1,0 V verändert. Es zeichneten sich im anodischen Bereich zwei Oxidationspeaks des Kupfers,  $a_1$  und  $a_2$ , ab. Dabei repräsentiert der Peak ( $a_1$ ) bei +0,01 V die erste Oxidationsstufe des Kupfers von Cu zu  $Cu^I$  und der Peak bei 0,44 V ( $a_2$ ) bezeichnet die zweite Oxidationsstufe vom  $Cu^I$  zu  $Cu^{II}$ . [89]

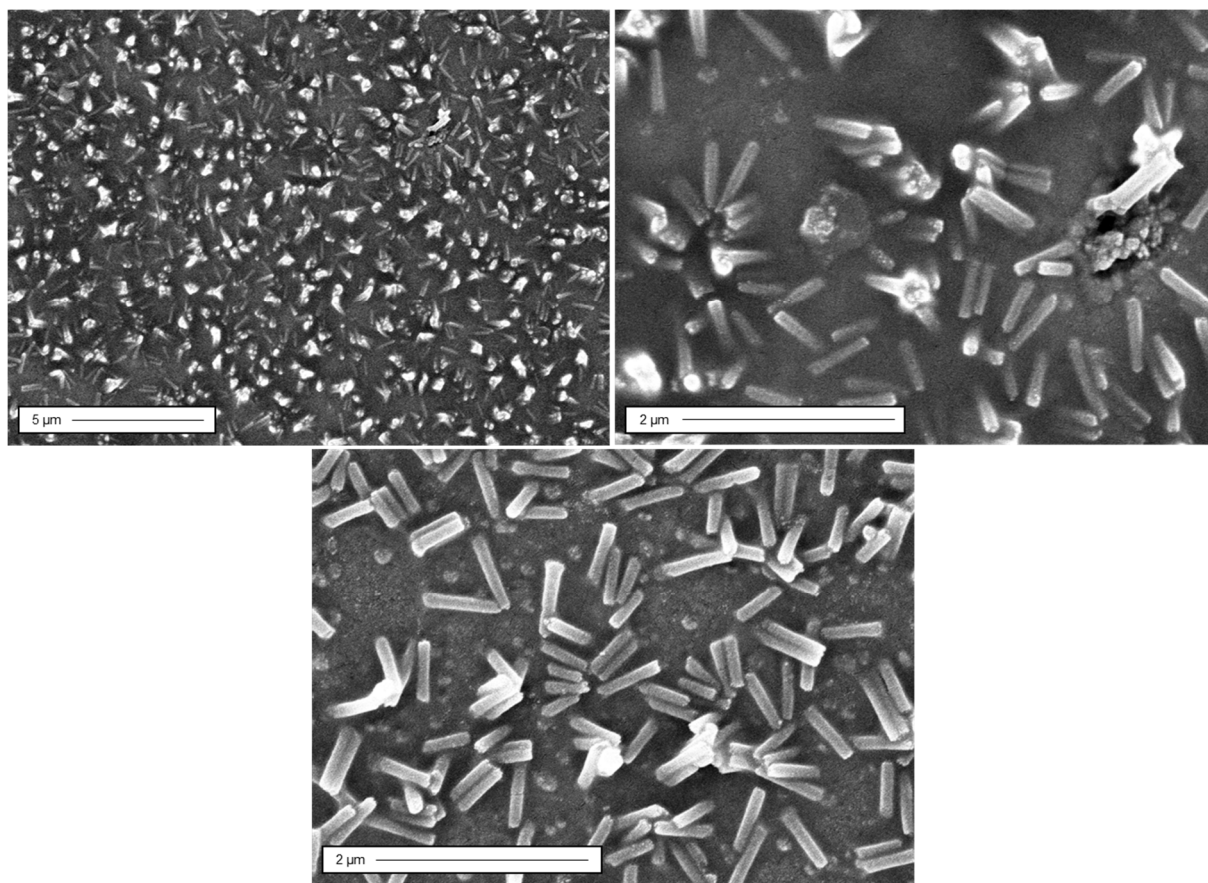
Um einen möglichen Einfluss von Zersetzungsprodukten der Membran auf die zykelvoltammetrische Messung zu untersuchen, wurden die Messungen mit der gleichen Lösung auf einem polierten Kupfersubstrat wiederholt, in Abbildung 5-21 blau dargestellt.



**Abbildung 5-21:** CVs von 1 mol L<sup>-1</sup> SiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI auf einer mit Kupfer besputterten Membran (rote Linie) und einem polierten Kupferblech (blaue Linie); Scangeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>

Es zeigte sich ein übereinstimmendes elektrochemisches Verhalten zu Versuchen mit der Membran (siehe Abb. 5-20). Beide Voltammogramme zeigten die gleiche Anzahl und Form der Peaks und nur kleine Potentialverschiebungen, die durch die Verwendung von Platin als Pseudo-Referenz zu erklären sind. Damit konnte eine chemische Zersetzung der PC Membran durch den Einsatz von  $\text{SiCl}_4$  und der Einfluss auf die Elektrochemie innerhalb der Zelle ausgeschlossen werden.

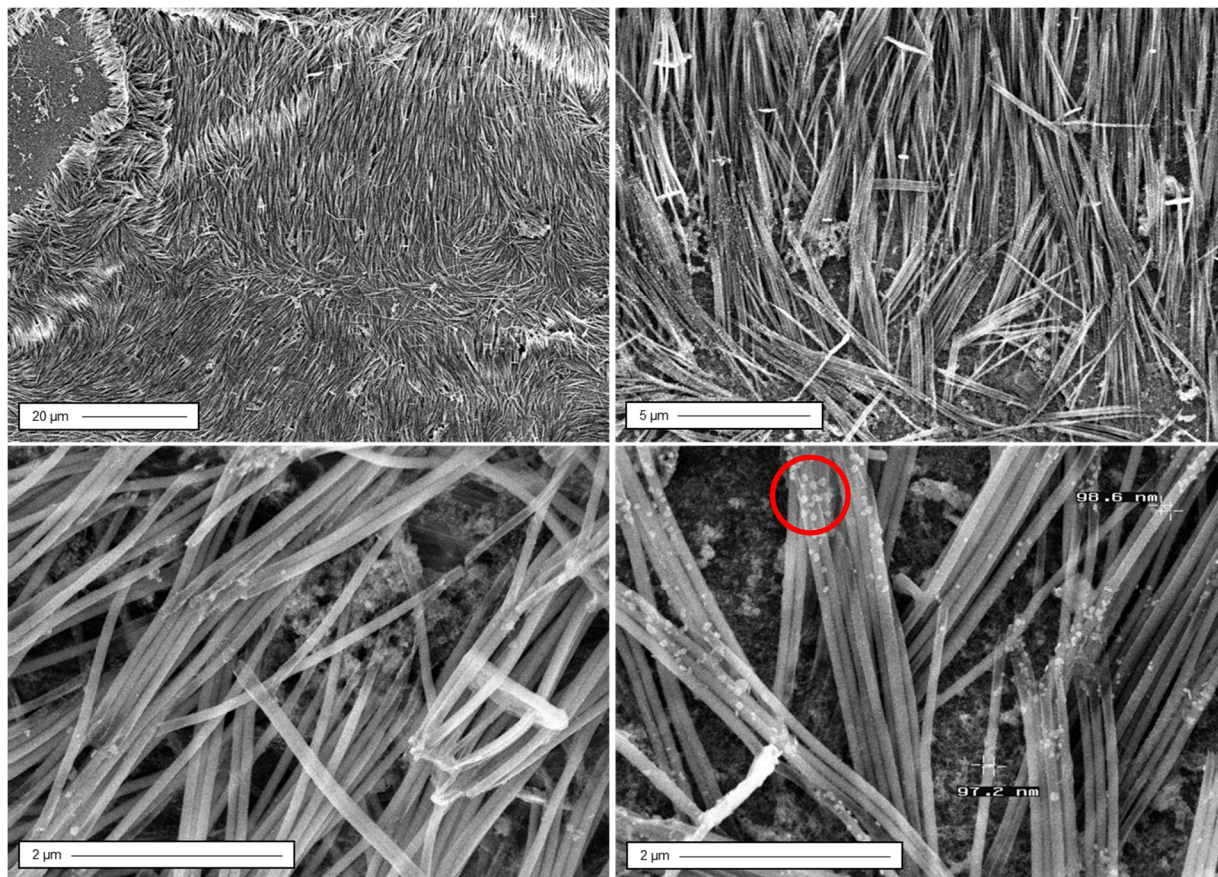
Der Prozess der Volumenabscheidung fand dem CV in Abbildung 5-20 nach in einem Potentialfenster von -2,5 V und -3,2 V statt. Für die Abscheidungsversuche wurde ein Potential von -2,9 V gewählt. Zunächst wurde das Silizium potentiostatisch bei einer Spannung von -2,9 V für eine Dauer von 3 Stunden abgeschieden. Infolge des Versuchsaufbaus wurde das Silizium sowohl auf der Kupferschicht, als auch auf der Seite der Membran in die Poren hinein abgeschieden. Das abgeschiedene Silizium zeichnete sich als schwarze Schicht auf beiden Seiten der Membran ab.



**Abbildung 5-22:** REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach potentiostatischer Abscheidung bei -2,9 V für 3 Stunden; als Templat diente eine mit 120 nm Kupfer beschichtete PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm); Elektrolyt: 1 mol L<sup>-1</sup>  $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{TFSI}$ ; Membran mit THF aufgelöst

In REM-Aufnahmen (Abbildung 5-22) waren als Ergebnis kurze, gleichmäßig dicke und kompakte Nanodrähte mit einer durchschnittlichen Länge von etwa 500 nm sichtbar, die gleichmäßig über die

ganze Oberfläche verteilt waren. Nach Beendigung des Abscheidungsvorgangs begann sich die Kupferschicht von der Membran abzulösen. Dies führte, neben dem chemischen Auflösen der Membran, zu einem hohen mechanischen Stress, der auf die Nanodrähte einwirkte. Daher lagen die meisten Nanodrähte flach auf der Oberfläche. Die Unschärfe in einigen Bildern wurde durch einen dünnen Film auf der Probe hervorgerufen, der auf das unvollständige Lösen der Membran zurückzuführen war. Obwohl die Abscheidung über eine Dauer von 3 Stunden erfolgte, blieben die Drähte mit kaum mehr als 500 nm sehr kurz. Ein Konzentrationsgradient, der während der Abscheidung innerhalb der Poren entsteht, sowie die geringe elektronische Leitfähigkeit von undotiertem Silizium könnten Ursachen für das geringe Wachstum der Nanodrähte sein. Mit 90 nm besaßen die Poren im Vergleich zur Dicke der Membran (20  $\mu\text{m}$ ) einen extrem kleinen Durchmesser, sodass der Transport der Silizium-Verbindungen durch Diffusion aus der Volumenphase in die Poren vermutlich nicht ausreichend schnell erfolgen konnte und es zu einer zunehmenden Verarmung an Si-Spezies in der Tiefe der Poren kam. Um dieses Problem zu lösen, müsste sich die Diffusionsschicht durch einen Zwischenschritt während der Abscheidung erneuern können. Daher wurde die gepulste Abscheidung von Silizium untersucht.



**Abbildung 5-23:** REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung; Abscheidungs-puls bei -2,9 V für 0,2 s; Relaxationsphase bei -0,5 V für 0,8 s; mit Kupfer beschichtete PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm); Elektrolyt: 1 mol L<sup>-1</sup> SiCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

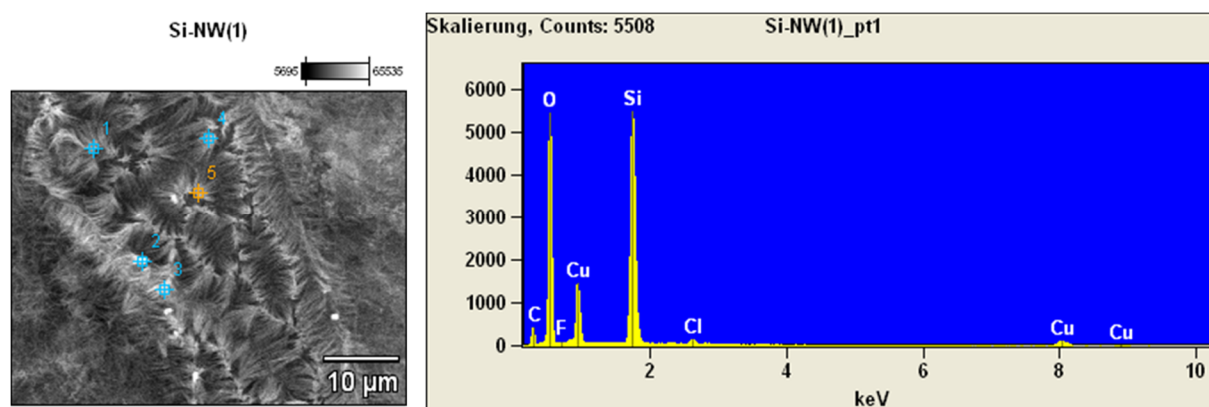


Bei dieser Art der Abscheidung alterniert die Spannung zwischen dem Abscheidungspotential und einem Potential, bei dem keine elektrochemischen Prozesse ablaufen.

Im Fall des Siliziums wurde das Abscheidungspotential von -2,9 V für 0,2 s angelegt, gefolgt von einem Relaxationsschritt bei -0,5 V für 0,8 s. Nach 2000 Wiederholungen summierten sich 400 Sekunden Gesamtzeit für die Abscheidung. Mittels dieser Parametereinstellungen zur gepulsten Abscheidung von Silizium ließ sich eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielen.

Mit dem gepulsten Verfahren ergaben sich deutlich bessere Ergebnisse für die Abscheidung des Siliziums. Die REM-Bilder in Abbildung 5-23 zeigen gleichmäßig geformte und kompakte Nanodrähte mit einer Länge bis zu 2,5  $\mu\text{m}$  und Durchmessern von 95 bis 100 nm, die wie ein Teppich auf der Kuperoberfläche liegen. Auch hier wurde das flache Anliegen der Nanodrähte auf der Oberfläche, durch den mechanischen Stress bei der Aufarbeitung der Probe und durch die Instabilität auf Grund der Länge der Drähte im Vergleich zu ihrem Durchmesser hervorgerufen. Weiße Punkte (roter Kreis) auf den Nanodrähten weisen auf Rückstände der Membran hin, die nicht vollständig durch das THF entfernt wurden. In anderen Experimenten wurden die Länge sowohl des Abscheidungspulses als auch des Relaxationspulses variiert. Dabei führte eine längere Abscheidungszeit nicht automatisch zu längeren Nanodrähten (hier nicht gezeigt), was auf die Entstehung von Nebenprodukten an der Gegenelektrode zurückgeführt werden kann. Al-Salman et al. [95] konnten zeigen, dass die an der Gegenelektrode gebildeten Nebenprodukte die Abscheidungen aufzulösen vermögen.

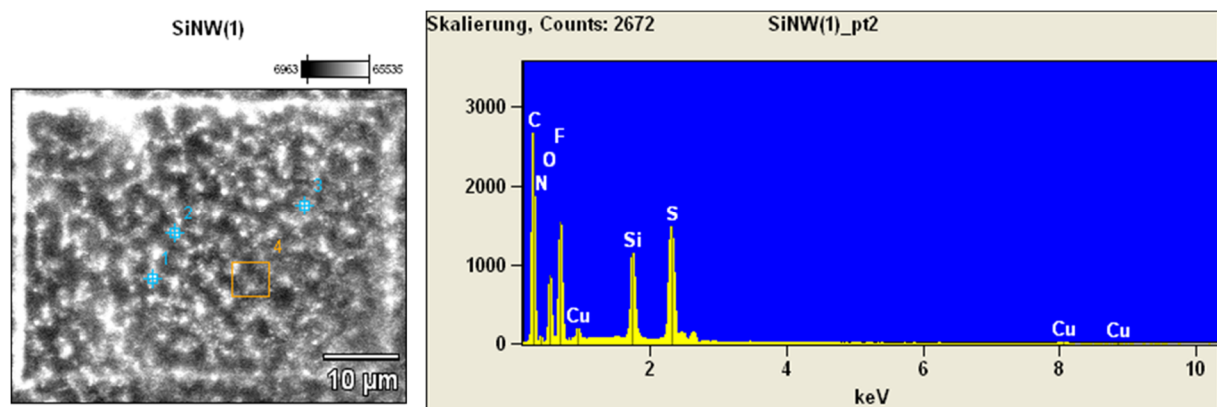
Für die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der Proben wurde die EDX-Analyse herangezogen. Andere Methoden, wie die Röntgenstrukturanalyse (XRD) konnten nicht angewendet werden, da die abgeschiedenen Schichten nicht ausreichend dick waren. Im Folgenden werden zwei repräsentative Datensätze von EDX-Analysen einer Probe diskutiert.



**Abbildung 5-24:** REM-Aufnahme mit Markierung der Messpunkte für die EDX-Analysen (links) und Spektrum der EDX-Messung an Punkt 1 (rechts)

In der Abbildung (Abb. 5-24) ist beispielhaft das Spektrum für die Punktanalyse 1 (rechts) aus dem dazugehörigen REM-Bild (links) dargestellt. Hier sind deutlich die Signale für Silizium (Si) und Sauerstoff (O) zu erkennen, die ähnliche Intensitäten besitzen. Die hohe Konzentration an Sauerstoff kann dabei auf das teils oxidierte Silizium zurückgeführt werden, da die Probe vor dem Einbringen ins REM kurzzeitig der Raumluft ausgesetzt war und an der Oberfläche oxidiert wurde. Zudem geben die Signale für Kohlenstoff (C), Fluor (F) und Chlor (Cl) einen Hinweis auf Spuren der ionischen Flüssigkeit auf der Probe, und die drei Signale für Kupfer (Cu) stammen vom Kupfersubstrat. Die EDX-Analysen der anderen Messpunkte (hier nicht gezeigt) weisen alle eine ähnliche Verteilung der Intensitäten für die einzelnen Elemente auf. Eine Übersicht über die gemessenen Gewichts- und Atomprozent an den ausgewählten Messpunkten befindet sich im Anhang (Tabelle T-1).

Auf einem anderen Teil der Probe wurden ebenfalls mehrere Punktanalysen durchgeführt. Davon ist das Spektrum für die Messung 2 (links) aus dem nebenstehenden REM-Bild (rechts) in Abbildung 5-25 dargestellt. In der REM-Aufnahme ist bereits zu sehen, dass eine Aufladung auftrat und die Probe mit einem Film bedeckt zu sein scheint. Dies spiegelte sich auch in der Messung wider. Der deutlich größere Anteil an Kohlenstoff (C) könnte durch Rückstände der Polycarbonat-Membran verursacht worden sein und zusammen mit Stickstoff (N), Sauerstoff (O), Fluor (F) und Schwefel (S) auf größere Rückstände an ionischer Flüssigkeit auf der Probe hinweisen. Auch hier sind die Spektren der einzelnen Messungen ähnlich und trotz der Deckschicht konnte das darunter liegende Silizium eindeutig nachgewiesen werden. Das Kupfersubstrat wurde in diesem Bereich der Probe kaum noch detektiert. Die errechneten Gewichts- und Atomprozent der einzelnen Messpunkte sind im Anhang in der Tabelle T-2 dargestellt.



**Abbildung 5-25:** REM-Aufnahme mit Markierung der Messpunkte für die EDX-Analysen (links) und Spektrum der EDX-Messung an Punkt 2 (rechts)

Je nach Beschaffenheit der Probe fallen die Messungen also sehr unterschiedlich aus und waren daher nur bedingt zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung geeignet. Dennoch lässt sich anhand

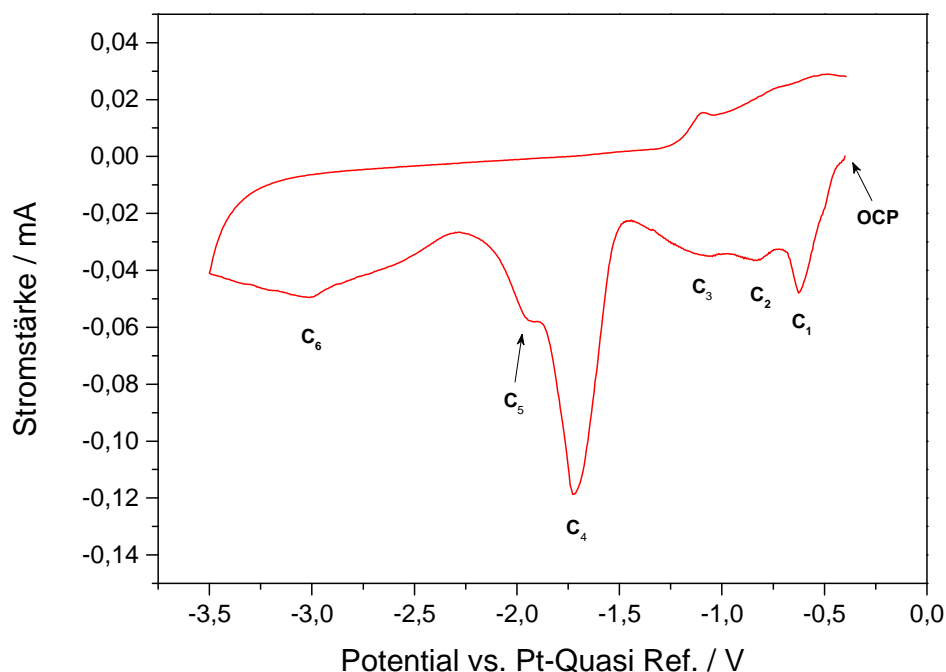
dieser Messungen und den REM-Bildern eine zumindest qualitative Aussage darüber treffen, dass Silizium abgeschieden werden konnte.

Nachdem die Herstellung von Silizium-Nanodrähten erfolgreich war und reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden, wurden die so entstandenen Elektroden für erste Versuche zur Lithiuminsertion verwendet. Dabei fungierten die Nanodrähte als Arbeitselektrode, die in den Messaufbau der Teflonmesszelle eingebaut wurde. Die Voltammogramme (Abb. A-13) wurden in 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI aufgenommen. Aus den Messungen ging hervor, dass die Siliziumnanodrähte gegenüber der Insertion und dem Herauslösen von Lithium nicht stabil genug waren. Im ersten Scan konnte nach der Insertion des Lithiums, beginnend bei -3 V, noch das Herauslösen eines Teils des Metalls (-2,2 V) beobachtet werden. Schon nach einem zweiten Scan war die Abscheidung des Lithiums nicht mehr reversibel. In den REM-Aufnahmen (Abb. A-14) waren nur noch sehr vereinzelt Nanodrähte zu finden. Der Großteil der Elektrodenoberfläche machte den Eindruck, dass sich das Lithium flächig auf der Elektrode abgeschieden hatte und nur noch Ansätze der Nanodrähte zu sehen waren. Somit könnte das Fehlen des Oxidationspeaks von Lithium nach dem ersten Scan auf den Kontaktverlust durch Ablösen der Drähte von der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden.

Daraufhin wurde untersucht, ob sich das weniger leicht flüchtige Siliziumtetrabromid (SiBr<sub>4</sub>) ebenfalls als Siliziumquelle eignet. Auf Grund des hohen Dampfdrucks von SiCl<sub>4</sub> (260 hPa bei 20°C, Merck) war bei dessen Verwendung nicht auszuschließen, dass ein signifikanter Teil des gelösten SiCl<sub>4</sub> während der Abscheidung aus der Lösung entweicht.

Für die folgenden Messungen und Synthesen der Nanodrähte wurde ein Elektrolyt, bestehend aus der ionischen Flüssigkeit [Py<sub>1,4</sub>] TFSI und 0,25 mol L<sup>-1</sup> SiBr<sub>4</sub> verwendet. Die Versuche wurden in der Teflonmesszelle durchgeführt und eine mit 200 nm Kupfer beschichtete PC-Membran (Porendurchmesser: 90 nm) verwendet.

Im ersten Schritt wurde die Lösung mittels Zyklovoltammetrie in den Grenzen zwischen dem Ruhepotential der Lösung und einem Potential von -3,5 V vermessen (Abbildung 5-26). Bei den Messungen zeigte sich ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie für das Chlorid, nur die Ausprägung der einzelnen Peaks unterschied sich. Das Ruhepotential lag bei -0,5 V und der erste Reduktionspeak C<sub>1</sub> folgte kurz darauf bei einem Potential von -0,6 V.



**Abbildung 5-26:** CV von  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ SiBr}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; Arbeitselektrode ist eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 90 nm); Scangeschwindigkeit:  $10 \text{ mV s}^{-1}$

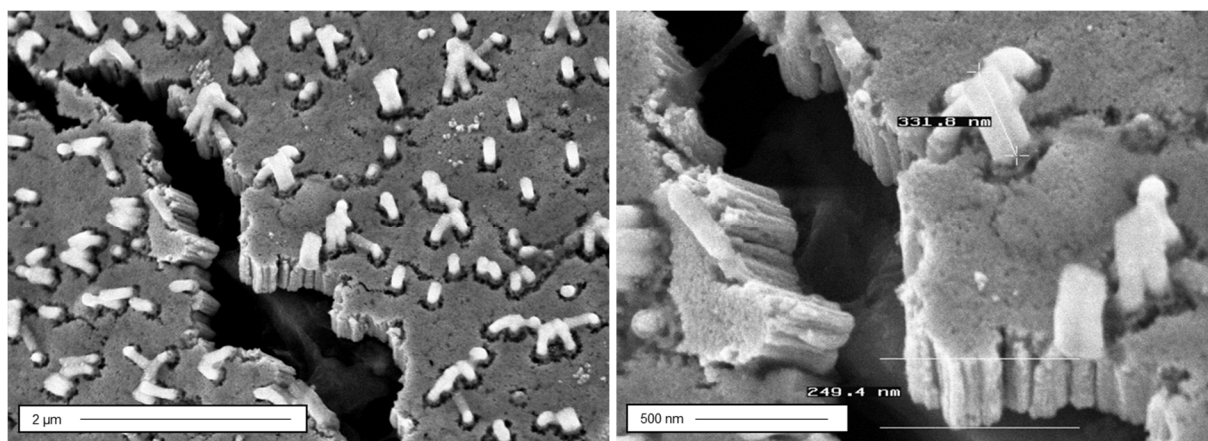
Dieser Peak tauchte beim gleichen Potential auch in der chloridhaltigen Lösung auf und scheint somit spezifisch für Silizium und unabhängig vom Anion zu sein. Es schließen sich zwei breite und wenig ausgeprägte Peaks,  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_3$ , bei Potentialen von  $-0,8 \text{ V}$  und  $-1 \text{ V}$  an. Diese könnten elektrochemischen Reaktionen des Kupfers, wie der Reduktion der teilweise oxidierten Kupferschicht auf der Membran, zugeschrieben werden. Im weiteren Verlauf des Voltammogramms zeichnete sich ein besonders stark ausgeprägter Peak  $\text{C}_4$  bei  $-1,7 \text{ V}$  mit einem Schulterpeak  $\text{C}_5$  bei  $-1,9 \text{ V}$  ab. Äquivalente Peaks fanden sich auch in den Voltammogrammen der ionischen Flüssigkeit mit  $\text{SiCl}_4$  (Abb. 5-20). Dass es sich hier zum Teil um eine Unterpotentialabscheidung von Silizium handelte, zeigte anschließend die Abscheidung bei  $-1,7 \text{ V}$  (Abb. 5-27). Der Peak  $\text{C}_6$  konnte der Volumenabscheidung des Siliziums bei einem Potential von  $-3 \text{ V}$  zugeordnet werden. Ein Vergleich von Voltammogrammen, die über einen Zeitraum von 15 Tagen wiederholt aufgenommen wurden, ließ sich keine wesentliche Änderung des elektrochemischen Verhaltens der Lösung erkennen (Abb. A-15).

Für die Herstellung der Nanodrähte aus  $\text{SiBr}_4$  wurde, angelehnt an die vorherigen Versuche mit  $\text{SiCl}_4$ , die gepulste Abscheidung gewählt. Um herauszufinden, bei welchem Potential sich das Silizium am besten abscheiden lässt, wurden zwei verschiedene Potentiale untersucht. Zum einen wurde ein



Potential von -1,7 V gewählt, welches eher der Unterpotentialabscheidung zugeordnet wird, und zum anderen wurde die Abscheidung im Bereich der Volumenabscheidung bei -2,7 V durchgeführt.

In einem ersten Versuch wurde während des Abscheidungspulses ein Potential von -1,7 V für 0,2 s angelegt und ein Relaxationsschritt bei -0,5 V für 0,8 s angeschlossen. Dieser Zyklus wurde 2000 Mal wiederholt, sodass sich die reine Abscheidungszeit auf 400 s summierte. Daraus resultierend sind kurze und kompakte Nanodrähte mit einer durchschnittlichen Länge von etwa 330 nm entstanden (Abbildung 5-27).

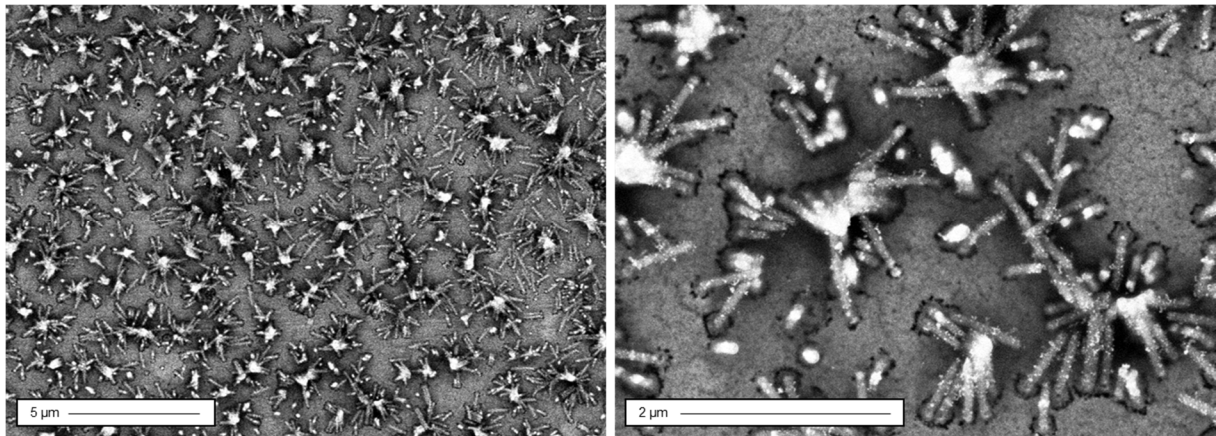


**Abbildung 5-27:** REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung; Abscheidungspuls bei -1,7 V für 0,2 s; Relaxationsphase bei -0,5 V für 0,8 s; mit Kupfer beschichtete PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm); Elektrolyt: 0,25 mol L<sup>-1</sup> SiBr<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

Die Aufarbeitung der Proben nach dem Abscheidungsprozess führte zu unerwarteten Schwierigkeiten, da einige der Membranen bei Kontakt mit THF begannen sich zu rollen. Daher waren in den REM-Bildern deutlich Risse in der Kupferschicht zu sehen. Im rechten Bild der Abbildung 5-27 ist solch ein Bruch in der Kupferschicht dargestellt. Aus dieser Darstellung konnte auch die Dicke der Kupferschicht mit etwa 250 nm bestimmt werden.

Als Nächstes wurde Silizium bei -2,7 V in eine beschichtete PC-Membran abgeschieden. Da der Strom bei diesem Potential deutlich kleiner war (Abb. 5-26) als im Versuch zuvor, wurde hier die Länge des Abscheidungspulses auf 0,5 s erhöht und gleichzeitig die Phase der Relaxation bei -0,5 V auf das dreifache der Abscheidungszeit verlängert (1,5 s).

Die entstandenen Nanodrähte hatten eine Länge von rund 500 nm und waren gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt (Abb. 5-28). Im rechten Bild ist zu sehen, dass die Nanodrähte am oberen Ende zusammenfallen, aber auch frei auf der Oberfläche standen. Das Silizium war nach der Abscheidung weniger kompakt, und es zeigten sich ebenfalls Rückstände der Membran auf den Drähten.



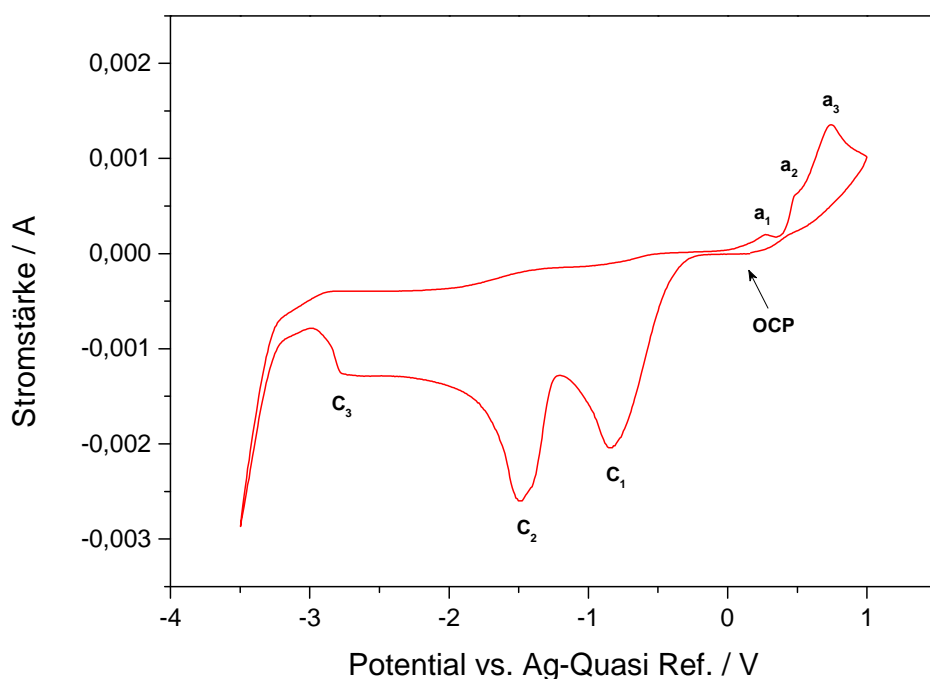
**Abbildung 5-28:** REM-Aufnahmen von Silizium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung; Abscheidungs-puls bei -2,7 V für 0,5 s; Relaxationsphase bei -0,5 V für 1,5 s; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 90 nm); Elektrolyt: 0,25 mol L<sup>-1</sup> SiBr<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

Die bis hier gesammelten Erkenntnisse aus den Abscheidungen mit SiBr<sub>4</sub> zeigen, dass auch diese Verbindung als Siliziumquelle für die Synthese von Nanodrähten geeignet ist und zusätzlich den Vorteil eines geringeren Dampfdrucks gegenüber SiCl<sub>4</sub> besitzt. Zudem schien die Bromid-Verbindung weniger reaktiv gegenüber der Kupferschicht zu sein, da in den aufgenommenen Voltammogrammen über einen weiten Bereich weniger stark ausgeprägte Peaks erkennbar waren. Weiterführend würden sich vertiefte Untersuchungen zu unterschiedlichen Abscheidungspotentialen anschließen, um zu ermitteln, ob es sich bei -2,7 V um eine Überpotentialabscheidung handelt. Darüber hinaus sollten Abscheidungsversuche aus höher konzentrierten Lösungen durchgeführt und analysiert werden.

### 5.3 Germanium-Nanoröhrchen [P4]

Nanostrukturiertes Germanium ist, auf Grund seiner elektronischen und optischen Eigenschaften, für Anwendungen auf dem Gebiet der Energiespeicherung (Batterien) [96-98] und der Energieumwandlung (Sensoren, Solarzellen) [99,100] von großem Interesse. Ein Vorteil, den Germanium gegen Silizium als Anodenmaterial in Lithium-Batterien besitzt, ist eine deutlich höhere Diffusionsrate von Lithium im Germanium. [97,101] Dabei erfolgt die übliche Herstellung, wie beim Silizium, durch die energieintensiven Verfahren der Dampf-Flüssigkeits-Festkörper-Methode oder der chemischen Gasphasenabscheidung. [97,102]

In diesem Kapitel soll die Synthese von Germanium-Nanoröhrchen mittels eines templatgestützten Verfahrens aus ionischen Flüssigkeiten berichtet werden. Dafür wurde eine PC-Membran (Porendurchmesser: 90 nm) mit Gold besputtert und vertikal in den Elektrolyt getaucht. Als Elektrolyt wurde [Py<sub>1,4</sub>] TFSI mit 0,1 mol L<sup>-1</sup> GeCl<sub>4</sub> verwendet und zunächst zykelvoltammetrisch vermessen.



**Abbildung 5-29:** CV von 0,1 mol L<sup>-1</sup> GeCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; Arbeitselektrode ist eine mit 120 nm Gold besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 90 nm); Scangeschwindigkeit: 10 mV s<sup>-1</sup>

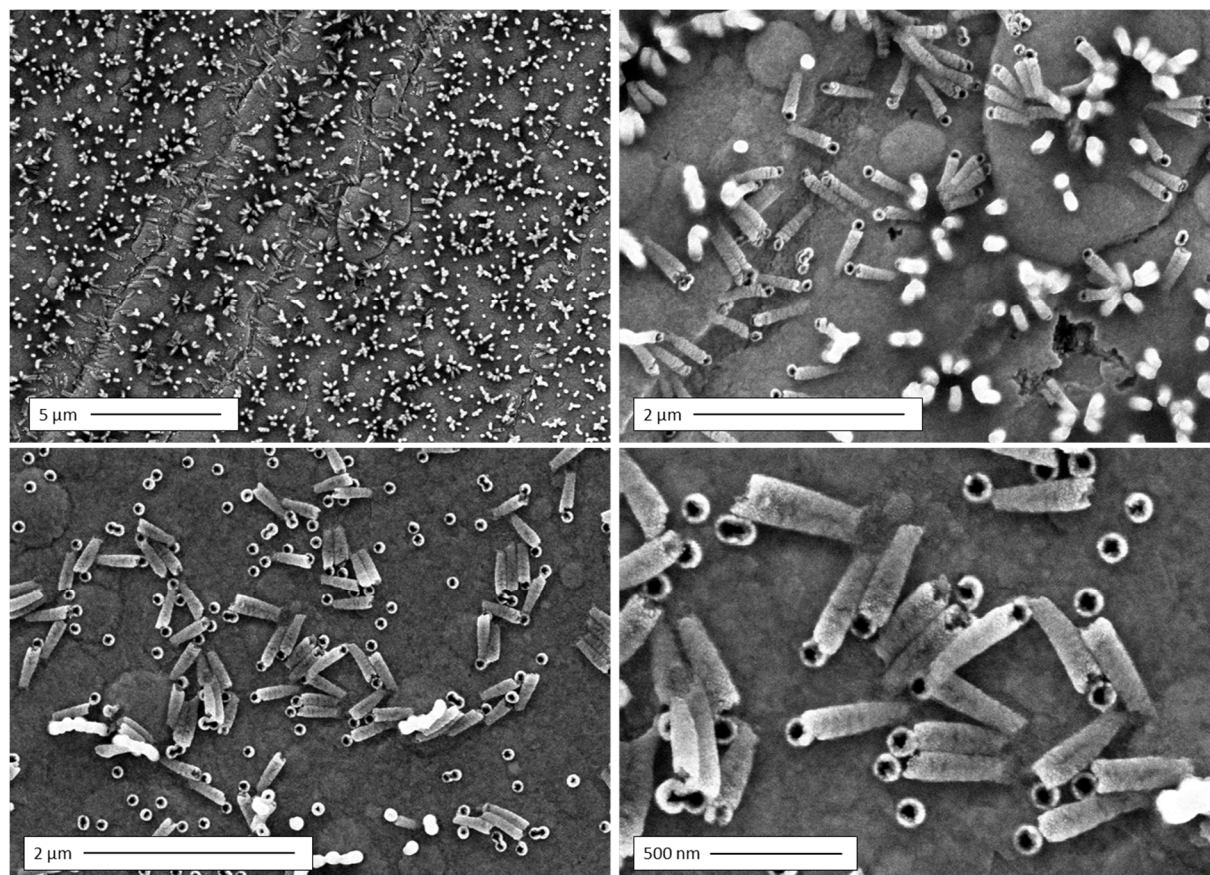
Die Voltammogramme wurden in den Grenzen zwischen -3,5 V und +1,0 V aufgenommen und beim OCP gestartet (Abb. 5-29). Aus dem CV geht hervor, dass Germanium in zwei Schritten,  $C_1$  und  $C_2$ , vom  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  zum  $\text{Ge}^0$  reduziert wird. Im ersten Schritt erfolgt die Reduktion von  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Ge}^{\text{II}}$  bei einem Potential von -0,85 V ( $C_1$ ). Der zweite Peak ( $C_2$ ) bei -1,5 V wird durch die Reduktion des Germaniums von  $\text{Ge}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ge}^0$  hervorgerufen und bezeichnet somit das Potential für die Volumenabscheidung. Die Stufe  $C_3$  (-2,8 V) könnte einer weiteren kinetisch begründeten Volumenphasenabscheidung zugeschrieben werden. Im weiteren Verlauf des Scans setzt die Zersetzung des Pyrrolidinium-Kations ein (-3,2 V), was sich in einem steilen Anstieg der Stromstärke zeigt. Im Bereich positiver Potentiale kommt es zu mehreren Oxidationsreaktionen ( $a_1 - a_3$ ), die durch die Oxidation des Germaniums und der Goldschicht entstehen.

Für anschließende Abscheidungsversuche wurde ein Potential von -1,55 V gewählt. Wie bereits im Experimenterteil 4.4. erwähnt, erfolgte die Abscheidung gepulst und es wurde alternierend ein Abscheidungspotential von -1,55 V für 0,2 s und Relaxationspotential (-0,2 V) für 0,8 s an die Membran angelegt. Durch diese Art der Abscheidung sollte verhindert werden, dass es zu einer Limitierung der Abscheidung infolge eines wachsenden Konzentrationsgradienten in den Poren kommt. Nach dem Abscheidungsvorgang wurde die Membran in THF aufgelöst und die Probe im REM analysiert.

In Abbildung 5-30 sind REM-Aufnahmen der synthetisierten Germanium-Nanoröhrchen zu sehen, die gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche abgeschieden werden konnten. Die meisten der Röhrchen stehen auf der Oberfläche und haben eine Länge von bis zu 500 nm. Nur entlang von Bruchstellen des Goldsubstrats waren die Röhrchen abgebrochen.

Parallel zu diesen Versuchen konnte durch Lahiri et al gezeigt werden, dass sich Nanoröhrchen auch durch potentiostatische Abscheidung in eine Membran mit einem größeren Porendurchmesser von 200 nm herstellen lassen [103]. Eine potentiostatische Abscheidung in eine Membran mit 90 nm Porendurchmesser führte dagegen zur Ausbildung von kompakten Nanodrähten [104,105].

Somit konnten in Abhängigkeit von Abscheidungsparametern und der verwendeten Membran gezielt Nanodrähte oder Nanoröhrchen hergestellt werden, die je nach Größe des Porendurchmessers auch in deren Wanddicke variiert werden können.



**Abbildung 5-30:** REM-Aufnahmen von Germanium-Nanodrähten nach der gepulsten Abscheidung; Abscheidungspuls bei -1,55 V für 0,2 s; Relaxationsphase bei -0,2 V für 0,8 s; als Templat wurde eine mit 120 nm Gold besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 90 nm); Elektrolyt: 0,1 mol L<sup>-1</sup> GeCl<sub>4</sub> in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF aufgelöst

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde über die elektrochemische templatgestützte Abscheidung von Lithium, Silizium und Germanium aus den ionischen Flüssigkeiten [Py<sub>1,4</sub>] TFSI und [Py<sub>1,4</sub>] FSI berichtet.

Der erste Teil der Arbeit befasste sich mit der Synthese von makroporösen Lithium-Strukturen. Hierfür wurde das Lithium aus einer ionischen Flüssigkeit ([Py<sub>1,4</sub>] TFSI) mit LiTFSI in ein Polystyroltemplat abgeschieden. Die Template wurden durch Aufbringen mehrerer Lagen Polystyrolkugeln auf ein poliertes Kupferblech hergestellt und auf verschiedene Weise für die Abscheidung vorbereitet. Die thermische Behandlung der Substrate durch Erhitzen im Trockenschrank lieferte dabei das beste Ergebnis für makroporöse Lithiumabscheidungen. Aus Mikroskopieaufnahmen wurde ersichtlich, dass sich das Lithium bevorzugt an Defekten auf der Kupferoberfläche, wie zum Beispiel entlang von Polierriillen des Substrates, abscheidet. Die Abscheidung von Lithium direkt nach der Aufzeichnung eines Zyklovoltammogramms, führte weniger zu makroporösen Strukturen. Hierbei bildeten sich Lithium-Hohlkugeln. Nach der Behandlung der PS-Kügelchen mit einem Luft-Plasma konnte beobachtet werden, wie das Lithium beginnt, sich in die Matrix hinein abzuscheiden. Zudem führte der Einsatz von Plasma zu einer Modifikation der Kugeloberfläche, sodass diese sich nach dem Abscheidungsprozess nicht mehr vollständig im THF lösen ließen. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass sich das Wachstum von Lithium während der elektrochemischen Abscheidung durch die Verwendung eines Templates steuern lässt.

Dieses Verhalten des Lithiums wurde für die Synthese von Lithium-Nanoröhrchen ausgenutzt, indem die Wachstumsrichtung durch die Poren (Durchmesser 200 nm) einer Polycarbonat-Membran vorgegeben wurde. In Strom-Zeit-Kurven ließen sich verschiedene Abschnitte der Abscheidung erkennen. Die Proben der Abscheidungen in den ersten 15 Minuten zeigten ausschließlich Nanoröhrchen, die gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt und teilweise freistehend waren. Die Verlängerung der Abscheidung auf 30 Minuten zeigte, dass einige der Röhrchen begannen sich zu füllen. Nach weiteren 15 Minuten waren alle Nanoröhrchen gefüllt und hatten Nanodrähte geformt. Diese lagen ungeordnet, aber über die ganze Elektrode verteilt. Es wird vorgeschlagen, dass sich Lithium auf den Kupferrändern, die während des Sputtervorgangs in den Poren entstehen, beginnt abzuscheiden und so die Ausbildung der Nanoröhrchen ermöglicht. Mit zunehmender Abscheidungszeit füllten sich die Röhrchen und bildeten Nanodrähte. Anhand von XPS-Messungen an Lithium-Nanoröhrchen konnte dargelegt werden, dass es sich bei den Abscheidungen nicht um rein metallisches Lithium handelt. Vor allem LiF, aus der Reaktion von Lithium mit IL, konnte als stärkste Lithiumspezies identifiziert werden. In weiteren Versuchen wurde eine weitere ionische Flüssigkeit, [Py<sub>1,4</sub>] FSI, getestet, in der LiTFSI gelöst wurde. Aus voltametrischen Messungen ging hervor, dass die Volumenabscheidung des Lithiums im gleichen Potentialbereich lag. Erste Versuche zur Abscheidung des Lithiums aus dieser Lösung zeigten keine besseren Ergebnisse.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Synthese von Silizium-Nanodrähten. Hierfür wurde ebenfalls eine PC-Membran als Templat verwendet, deren Poren einen Durchmesser von 90 nm besaßen. Die elektrochemische Abscheidung erfolgte aus  $[\text{Py}_{1,4}] \text{TFSI}$  mit  $\text{SiCl}_4$  als Siliziumquelle. In voltammetrischen Messungen der Lösung zeigte Silizium auf den verwendeten Substraten ein komplexes elektrochemisches Verhalten. Durch Referenzmessungen auf einem polierten Kupferblech konnte ein Einfluss der PC-Membran auf die Elektrochemie in der Lösung ausgeschlossen werden. Die potentiostatische Abscheidung von Silizium führte zu vergleichsweise kurzen Nanodrähten von 500 nm. Dagegen konnte durch gepulste Abscheidung die Länge der Nanodrähte um etwa das 5-fache gesteigert werden. Zusätzlich wurde der Einsatz von  $\text{SiBr}_4$  als Siliziumquelle untersucht, welches einen wesentlich kleineren Dampfdruck als  $\text{SiCl}_4$  besitzt. Das Silizium wurde erneut gepulst bei zwei unterschiedlichen Abscheidungspotentialen abgeschieden. In beiden Fällen war die Herstellung von Silizium-Nanodrähten erfolgreich.

Zuletzt konnte gezeigt werden, dass sich Germanium nicht nur als Nanodrähte, sondern ebenfalls in Form von Nanoröhrchen abscheiden lässt. Dafür wurde bei der Abscheidung in gleicher Weise verfahren wie bei Silizium und das Germanium gepulst in die Poren (Porendurchmesser: 90 nm) der Membran abgeschieden. Das Ergebnis waren Nanodrähte, die nicht länger waren als 500 nm.

Erste Messungen zeigen, dass Silizium-Nanodrähte als Matrix für die Lithium-Abscheidung grundsätzlich geeignet sind. Diese Arbeiten konnten aus Zeitgründen jedoch nicht weiter verfolgt werden.

## 7 Ausblick

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Lithium durch Template in eine vorgegebene Form abscheiden lässt. Der eingesetzte Elektrolyt bestand dabei aus einer ionischen Flüssigkeit ([Py<sub>1,4</sub>] TFSI) mit LiTFSI. In weiterführenden Untersuchungen könnten ionische Flüssigkeiten mit FAP-Anion (Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat-Anion) für die Synthese von Lithium-Nanostrukturen genutzt werden, da diese ILs eine noch höhere elektrochemische Stabilität besitzen als ILs mit TFSI-Anion. Damit würde die Zersetzung der IL während der Abscheidung vermindert und reine metallische Lithiumabscheidungen wären denkbar. Mit reinen Abscheidungen würde eine höhere Energiedichte erreicht werden, sodass die makroporösen Strukturen und Nanoröhrchen durchaus als Anodenmaterial in Primärbatterien denkbar wären. Der Einsatz von Membranen mit größeren Porendurchmessern würde die Möglichkeit bieten, Nanoröhrchen mit dickeren Wänden herzustellen und dadurch deren Stabilität zu verbessern. Potentiell könnte man noch einen Schritt weiter gehen, indem die Lithium-Nanoröhrchen mit Kupfer gefüllt werden. Dadurch würde die Kontaktfläche zwischen aktivem Material und Elektronenleiter (Kupfer) deutlich vergrößert und die Elektronenleitung verbessert.

Aus den Ergebnissen zur Synthese der Silizium-Nanodrähte ergeben sich ebenfalls neue Ansätze, die in weiterführenden Untersuchungen verfolgt werden können. Bezugnehmend auf die letzten Versuche zur Abscheidung aus einer ionischen Flüssigkeit mit SiBr<sub>4</sub>, können sich Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Abscheidung des Siliziums anschließen. Durch eine höhere Temperatur sinkt die Viskosität des Elektrolyten und man erreicht dadurch eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit. Dies könnte für gleichmäßigere Abscheidung sorgen, sodass stabilere Drähte erzeugt werden könnten. Um zusätzlich die Haftung der Nanodrähte auf dem Kupfersubstrat zu verbessern, bestünde die Möglichkeit eine Extralage Kupfer auf die bestehende gesputterte Kupferschicht aufzubringen. Dies könnte durch elektrochemischen Abscheidung erfolgen oder auch durch Applikation einer Kupferfolie (Blattkupfer). Silizium-Nanodrähte können dann für Experimente zur Abscheidung und Auflösung von Lithium, aus einer stabileren FAP-IL mit Lithiumsalz, genutzt werden.

Für Germanium-Nanoröhrchen gilt ebenfalls, dass diese im Hinblick auf Lithiumabscheidung und –auflösung aus einer FAP-IL untersucht werden können.

Bisher sind die Ergebnisse noch reine Grundlagenforschung, doch die Templat-gestützte Synthese aus ionischen Flüssigkeiten ist ein Verfahren mit hohem Potential. Auch die ionischen Flüssigkeiten finden infolge ihrer einzigartigen Eigenschaften zunehmend Beachtung in der anwendungsorientierten Forschung und auch in industriellen Anwendungen.



---

## Literaturverzeichnis

- [1] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **195** (2010) 2419
- [2] J.-M. Tarascon, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368** (2010) 3227
- [3] G. Pistoia, *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*; Elsevier Science Ltd. Oxford, United Kingdom (2014)
- [4] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, *J. Power Sources* **241** (2013) 680
- [5] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **414** (2001) 359
- [6] J. Li, A.K. Dozier, Y. Li, F. Yang, Y.-T. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2011) A689
- [7] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mellwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 31
- [8] V. Chakrapani, F. Rusli, M.A. Filler, P.A. Kohl, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 22048
- [9] X. Yuan, H. Liu, J. Zhang, *Lithium-Ion Batteries-Advanced Materials and Technologies*, CRC Press US (2012)
- [10] C. de la Casas, W. Li, *J. Power Sources* **208** (2012) 74
- [11] A. Antic, V. Barone, B. D. Fahlman, *J. Appl. Electrochem.* **45** (2015) 161
- [12] S.-K. Kuo, W.-R. Liu, C.-P. Kuo, N.-L. Wu, H.-C. Wu, *J. Power Sources* **244** (2013) 552
- [13] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *J. Power Sources* **148** (2012) 405
- [14] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** (2002) A286
- [15] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *J. Power Sources* **163** (2007) 1003
- [16] M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A849
- [17] M. Schmuck, A. Balducci, B. Rupp, W. Kern, S. Passerini, M. Winter, *J. Solid State Electrochem.* **14** (2010) 2203
- [18] Y. F. Gao, M. Cho, M. Zhou, *J. Mech. Sci. Techn.* **27** (2013) 1205
- [19] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004) A93
- [20] H. Ghassemi, M. Au, N. Chen, P. A. Heiden, R. S. Yassar, *ACS Nano* **5** (2011) 7805
- [21] M. T. McDowell, I. Ryu, S. W. Lee, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui, *Adv. Mater.* **24** (2012) 6034
- [22] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **4** (2005) 366
- [23] P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 2930
- [24] D. Wang, M. Gao, H. Pan, J. Wang, Y. Liu, *J. Power Sources* **256** (2014) 190
- [25] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 10151

- 
- [26] X. Liu, Y. Zhang, D. Ge, J. Zhao, Y. Li, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 5100
- [27] P. Kubiak, J. Geserick, N. Hüsing, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* **175** (2008) 510
- [28] L. Xiao, M. Cao, D. Mei, Y. Guo, L. Yao, D. Qu, B. Deng, *J. Power Sources* **238** (2013) 197
- [29] J. Brumarov, J. Kunze-Liebhäuser, *J. Power Sources* **258** (2014) 129
- [30] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, J.-K. Kim, *J. Power Sources* **239** (2013) 269
- [31] L. Sun, J. Kang, K. Jiang, S. Fan, *J. Power Sources* **248** (2014) 265
- [32] J. Geder, H. E. Hoster, A. Jossen, J. Garche, D. Y. W. Yu, *J. Power Sources* **257** (2014) 286
- [33] R. J. Gummov, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **69** (1994) 59
- [34] J. Zeng, M. Li, X. Li, C. Chen, D. Xiong, L. Dong, D. Li, A. Lushington, X. Sun, *Appl. Surf. Sci.* **317** (2014) 884
- [35] S.-H. Park, Y.-K. Sun, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 431
- [36] Z. Zhu, H. Yan, D. Zhang, W. Li, Q. Lu, *J. Power Sources* **224** (2013) 13
- [37] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1609
- [38] A. Guerfi, S. Duchesne, Y. Kobayashi, A. Vijh, K. Zaghib, *J. Power Sources* **175** (2008) 866
- [39] K. Zaghib, A. Guerfi, P. Hovington, A. Vijh, M. Trudeau, A. Mauger, J. B. Goodenough, C. M. Julien, *J. Power Sources* **232** (2013) 357
- [40] G. Oradd, L. Edman, A. Ferry, *Solid State Ionics* **152** (2002) 131
- [41] M. Armand, *Solid State Ionics* **69** (1994) 309
- [42] P. V. Wright, *MRS Bulletin* **27** (2002) 597
- [43] G. B. Appetecchi, F. Croce, J. Hassoun, B. Scrosati, M. Salomon, F. Cassel, *J. Power Sources* **97-8** (2003) 507
- [44] A. Du Pasquier, P.C. Warren, D. Culver, A. S. Gozdz, G. G. Amatucci, J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics* **135** (2000) 249
- [45] V. Gentili, S. Panero, P. Reale, B. Scrosati, *J. Power Sources* **170** (2007) 185
- [46] T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, *J. Power Sources* **189** (2009) 802
- [47] J. Saint, A. S. Best, A. F. Hollenkamp, J. Kerr, J.-H. Shin, M. M. Doeff, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) A172
- [48] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006) 2101
- [49] T. Welton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2071
- [50] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1** (1914) 1800

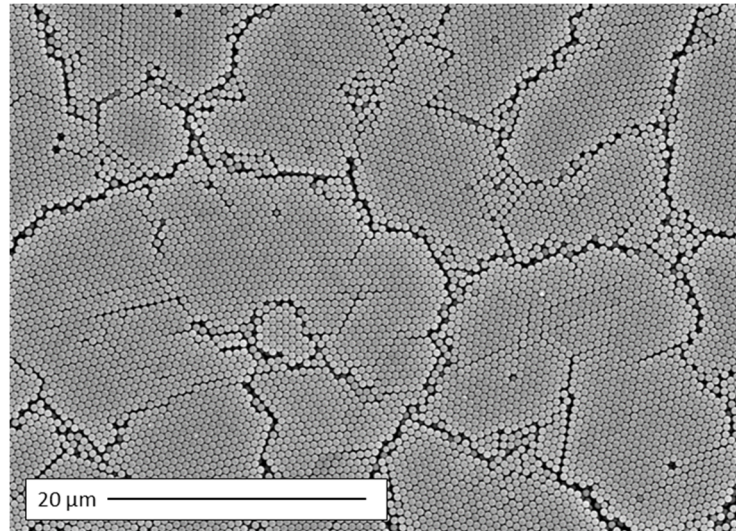
- 
- [51] F. H. Hurley, T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 207
- [52] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1263
- [53] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2099
- [54] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature* **323** (1986) 614
- [55] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3264
- [56] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 323
- [57] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem., Chem. Commun.* (1992) 965
- [58] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 594
- [59] U. A. Rana, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, *Electrochim. Acta* **84** (2012) 213
- [60] M. S. Miran, T. Yasuda, Md. A. B. H. Susan, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 27631
- [61] R. S. Malik, P. Verma, V. Choudhary, *Electrochim Acta* **152** (2015) 352
- [62] T. Welton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2071
- [63] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1391
- [64] T. Regueira, L. Lugo, J. Fernández, *Lubr. Sci.* **26** (2014) 488
- [65] Y. Zhou, J. Dyck, T. W. Graham, H. Luo, D.N. Leomard, J. Qu, *Langmuir* **30** (2014) 13301
- [66] M. Mahrova, F. Pagano, A. Valea, M. Kalin, A. Igartua, E. Tojo, *Tribol. Int.* **82** (2015) 245
- [67] S. Oppermann, F. Stein, U. Kragl, *Appl. Microbol. Biot.* **89** (2011) 493
- [68] X. Yu, Y. Sun, L. Xue, X. Huang, Y. Qu, *Top. Catal.* **57** (2014) 923
- [69] M. Yang, H. Wu, Y. Lian, X. Li, Y. Ren, F. Lai, G. Zhao, *Microbial. Cell Factories* **13** (2014) Art.-No. 143
- [70] B. Scrosati, J. Hassoun, W. A. van Schalkwijk, *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*; John Wiley&Sons (2013)
- [71] Zanello, P., Fabrizi de Biani, F., Nervi, C. *Inorganic Electrochemistry - Theory, Practice and Application*; RSC Publishing Cambridge, UK (2012)
- [72] Henze, G., *Polarographie und Voltammetrie – Grundlagen und analytische Praxis*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001)
- [73] Hammann, C. H., Vielstich, W., *Elektrochemie – 3. Vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage*; Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim (1998)
- [74] Böcker, J., *Spektroskopie*; Vogel Verlag Würzburg (1997)
- [75] Demuth, R., Kober, F., *Grundlagen der Spektroskopie*; Diesterweg/Salle F. a. Main (1977)

- 
- [76] Henzler, M., Göpel, W., *Oberflächenphysik des Festkörpers*; B. G. Teubner Stuttgart (1991)
  - [77] L. Wegewitz, A. Prowald, J. Meuthen, S. Dahle, O. Höfft, F. Endres, W. Maus-Friedrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 18261
  - [78] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, *J. Power Sources* **208** (2012) 210
  - [79] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics* **148** (2002) 405
  - [80] R. Miao, J. Yang, X. Feng, H. Jia, J. Wang, Y. Nuli, *J. Power Sources* **271** (2014) 291
  - [81] N. Schweikert, A. Hofmann, M. Schulz, M. Scheuermann, S.T. Boles, T. Hanemann, H. Hahn, S. Indris, *J. Power Sources* **228** (2013) 237
  - [82] F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 6212
  - [83] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **40** (2007) 1165
  - [84] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid State Lett.* **7** (2004) A97
  - [85] C. Huang, D.A. MacLaren, R.T. Bacon, W. Allison, *J. Phys. Condens. Matter* **23** (2011) 355001
  - [86] A.D. Pelton, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7** (1986) 142
  - [87] A. Prowald, S. Zein El Abedin, N. Borisenko, F. Endres, *Z. Phys. Chem.* **226** (2012) 121
  - [88] A. Vesel, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2010) 490
  - [89] A.S. Ismail, S. Zein El Abedin, O. Höfft, F. Endres, *Electrochem. Commun.* **12** (2010) 909
  - [90] P.C. Howlett, N. Brack, A.F. Hollenkamp, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A595
  - [91] X.H. Liu, F. Fan, H. Yang, S. Zhang, J.Y. Huang, T. Zhu, *ACS Nano* **7** (2013) 1495
  - [92] N.-S. Choi, Y. Yao, Y. Cui, J. Cho, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 9825
  - [93] J.W. Wang, Y. He, F. Fan, X.H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C.T. Harris, H. Li, J.Y. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, *Nano Lett.* **13** (2013) 709
  - [94] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, *ACS Nano* **6** (2012) 1522
  - [95] R. Al-Salman, M. Al Zoubi, F. Endres, *J. Mol. Liq.* **160** (2011) 114
  - [96] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A698
  - [97] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *NanoLett.* **8** (2008) 307
  - [98] W. Liang, H. Yang, F. Fan, Y. Liu, X. H. Liu, J. Y. Huang, T. Zhu, S. Zhang, *ACS Nano* **7** (2013) 3427
  - [99] S. Ossicini, M. Amato, R. Guerra, M. Palummo, O. Pulci, *Nanoscale Res. Lett.* **5** (2010) 1637

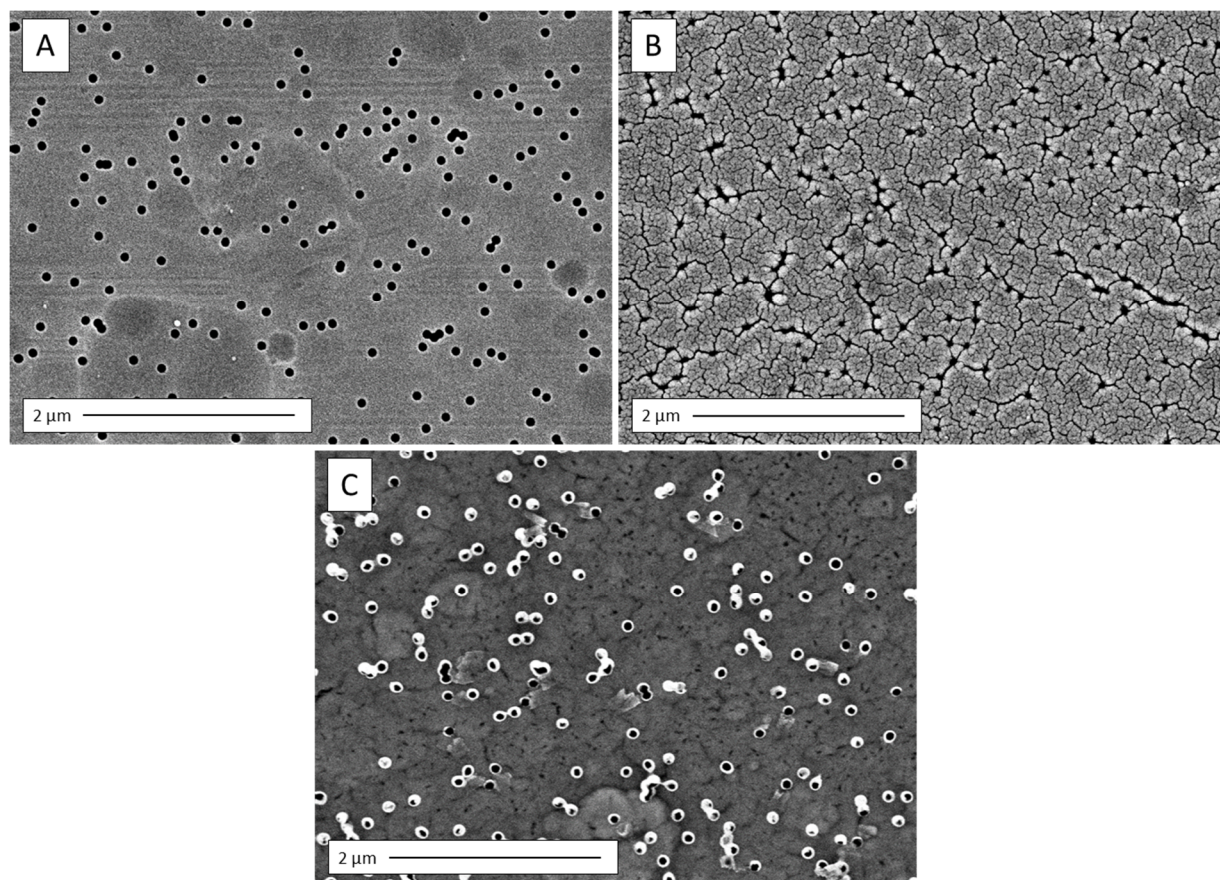
- 
- [100] Y. Zhan, X. Li, D. Y. Lei, S. Wu, C. Wang, Y. Li, *ACS Photonics* **1** (2014) 483
- [101] M.-H. Park, Y.H. Cho, K. Kim, J. Kim, M. Liu, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 9647
- [102] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** (2004) 83
- [103] A. Lahiri, A. Willert, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* **121** (2014) 154
- [104] R. Al-Salman, J. Mallet, M. Molinari, P. Fricoteaux, F. Martineau, M. Troyon, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 6233
- [105] A. Willert, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochem. Commun.* **48** (2014) 91

# Anhang

## Experimentaltteil



**Abbildung A- 1:** REM-Aufnahme der Polystyrolkugeln (Durchmesser: 600 nm) auf einem Kupferblech

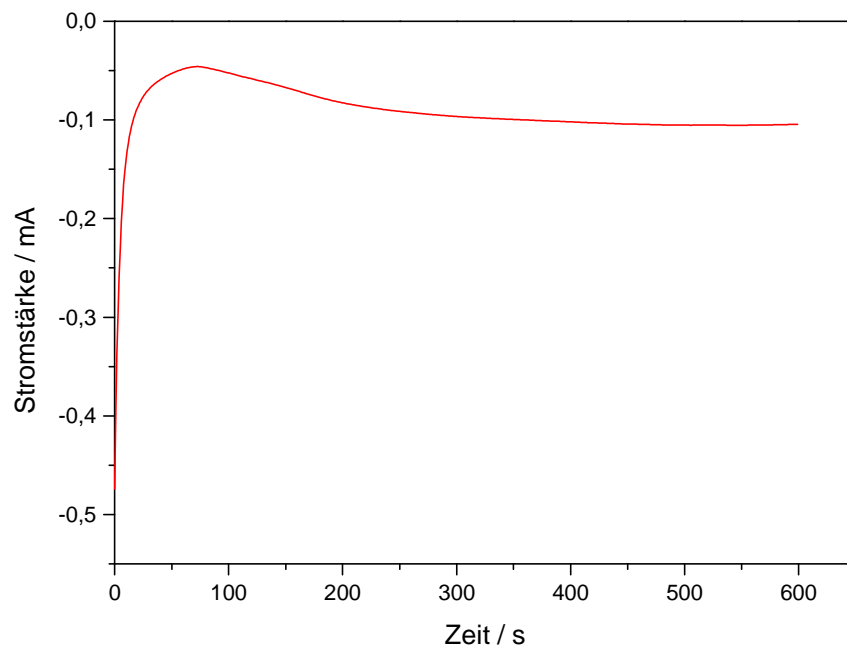


**Abbildung A- 2:** REM-Aufnahmen einer besputterten PC-Membran; A: Sicht auf die Membran (Porendurchmesser: 90 nm), B: gesputterte Kupferschicht (120 nm), C: Aufnahme der Kupferschicht nach Auflösen der Membran zeigt, dass Kupfer während des Sputtervorgangs in die Poren gelangt

---

## Makroporöse Lithiumstrukturen

---



---

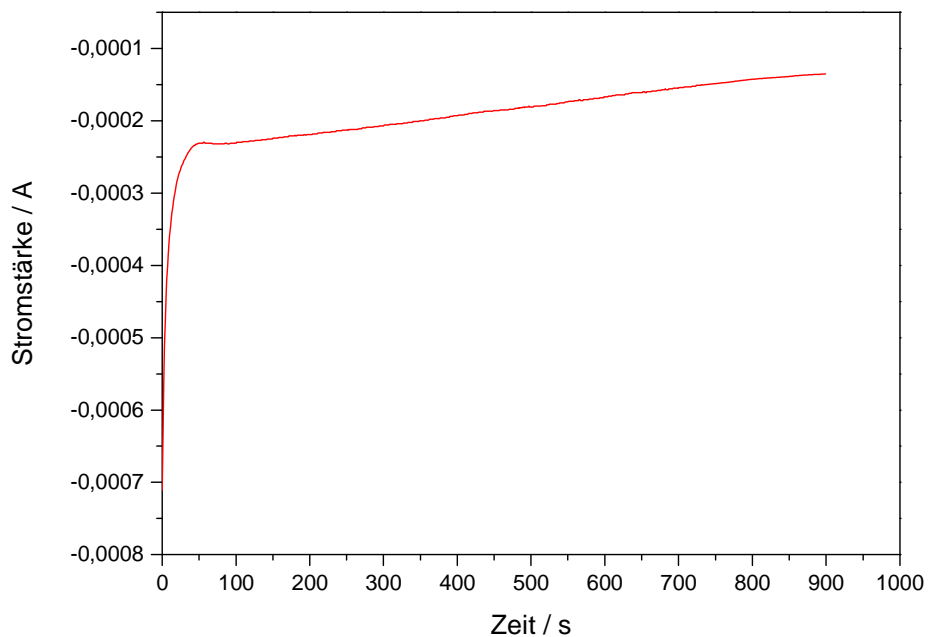
**Abbildung A- 3:** Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung bei -3,2 V für 10 Minuten; Vorbehandlung des Polystyrolsubstrates durch Erhitzen bei 65°C für 1 h; Elektrolyt: 0,5 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI



---

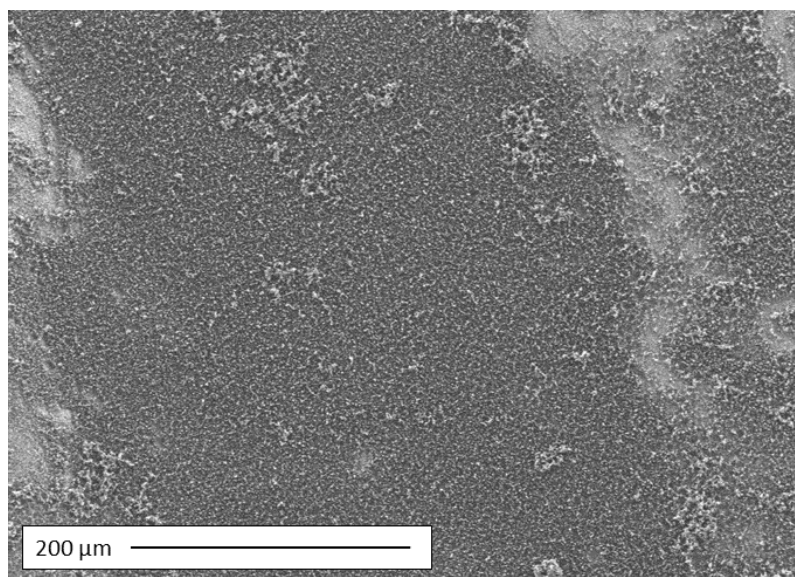
## Lithium-Nanoröhrchen

---



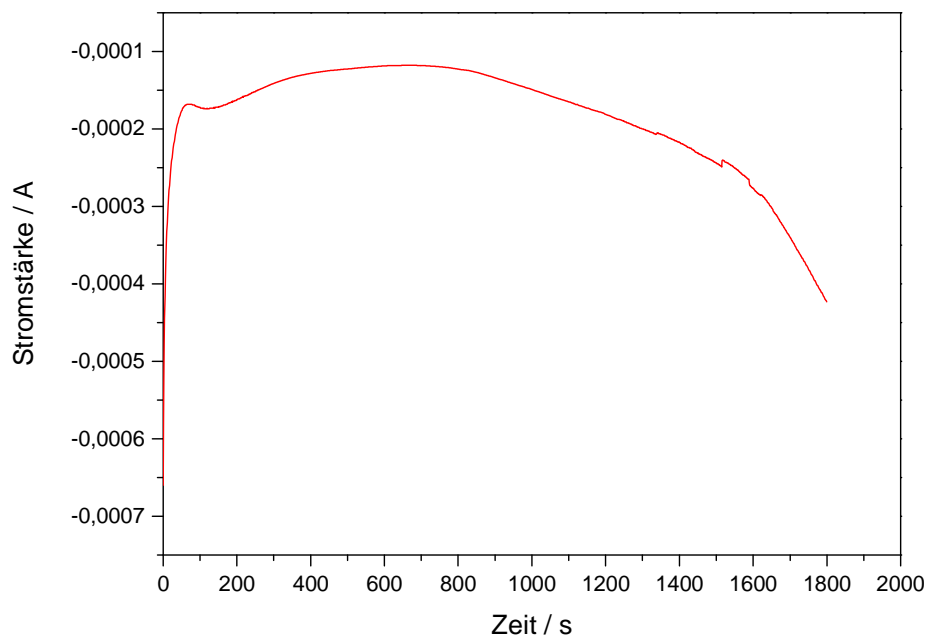
---

**Abbildung A- 4:** Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung von Lithium als Nanoröhrchen bei -3,55 V für 15 Minuten; als Substrat dient eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm) Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI

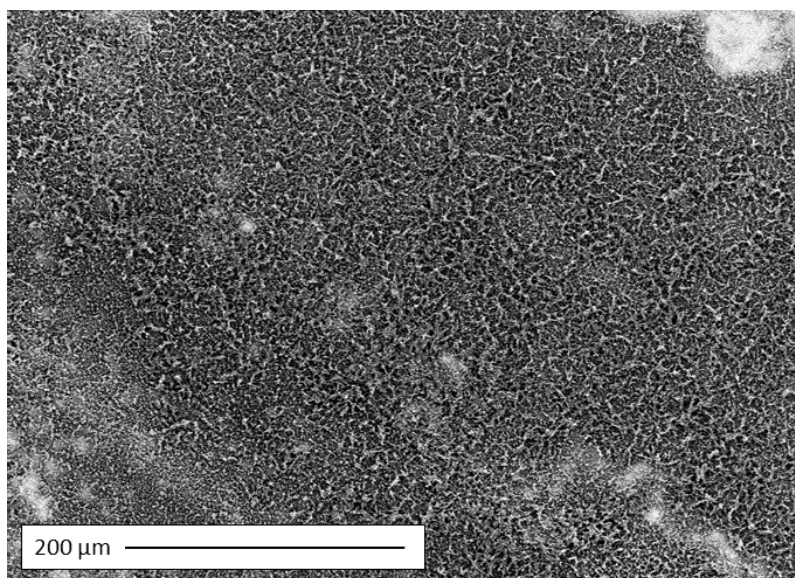


**Abbildung A- 5:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 15 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF weggelöst

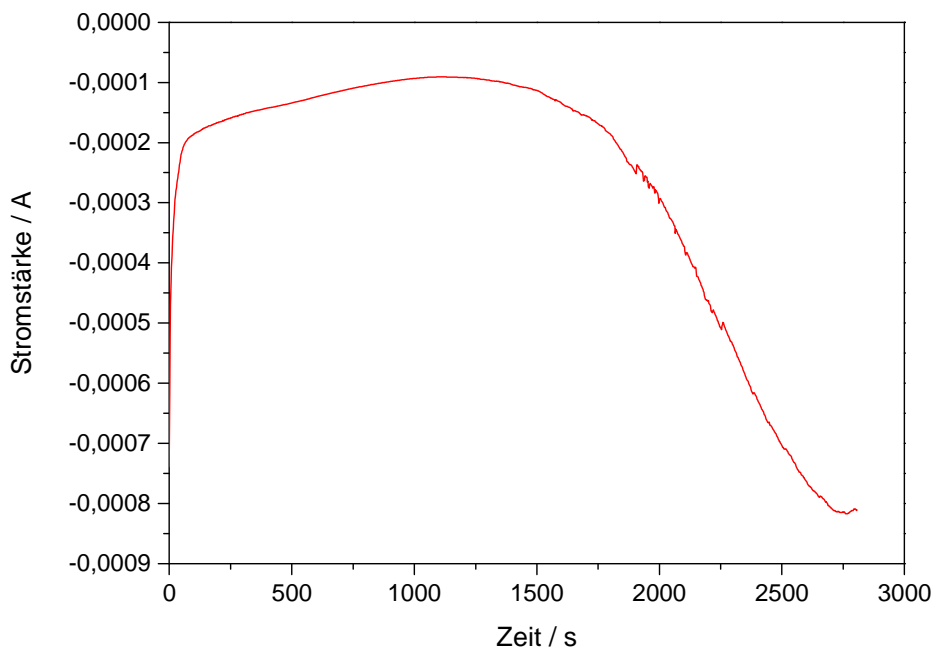




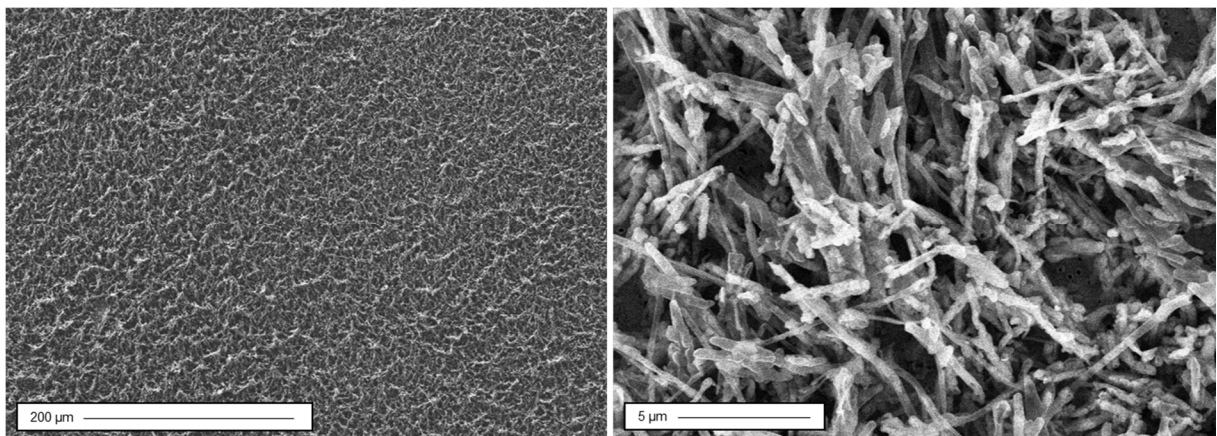
**Abbildung A- 6:** Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung von Lithium als Nanoröhrchen bei -3,55 V für 30 Minuten; als Substrat dient eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm) Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI



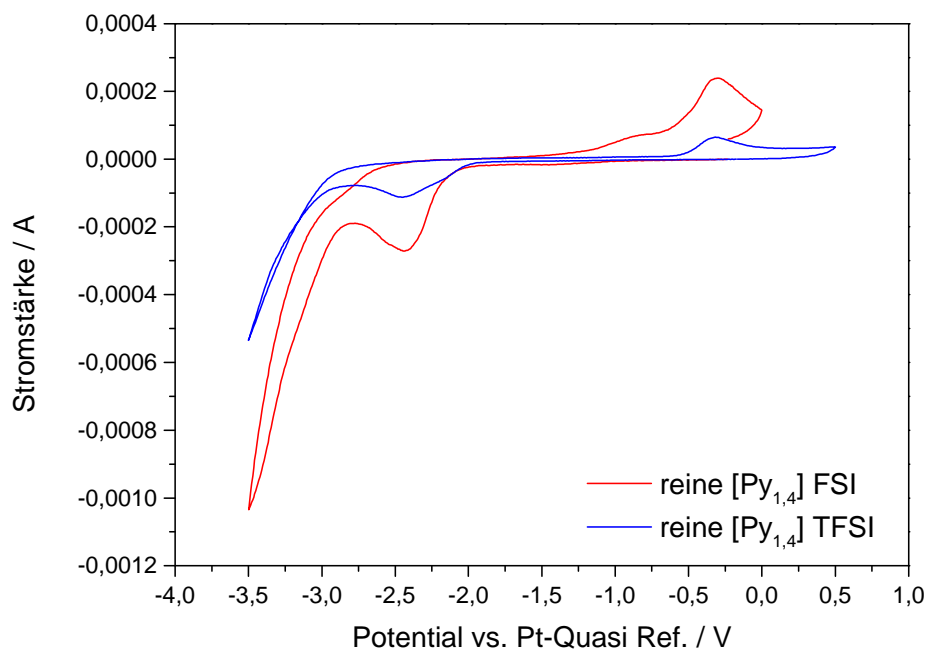
**Abbildung A- 7:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 30 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF weggelöst



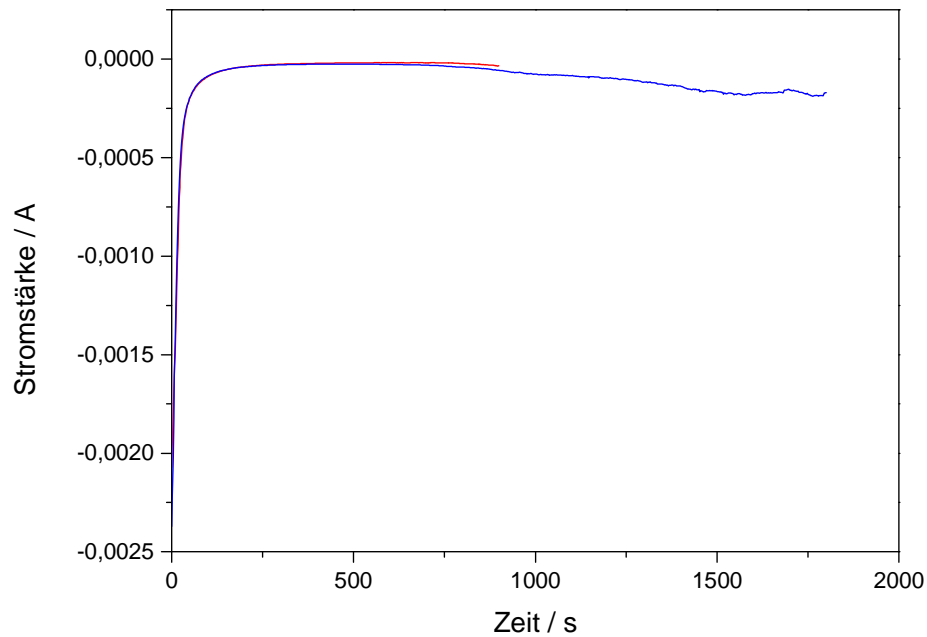
**Abbildung A- 8:** Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung von Lithium als Nanoröhrchen bei -3,55 V für 45 Minuten; als Substrat dient eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm) Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI



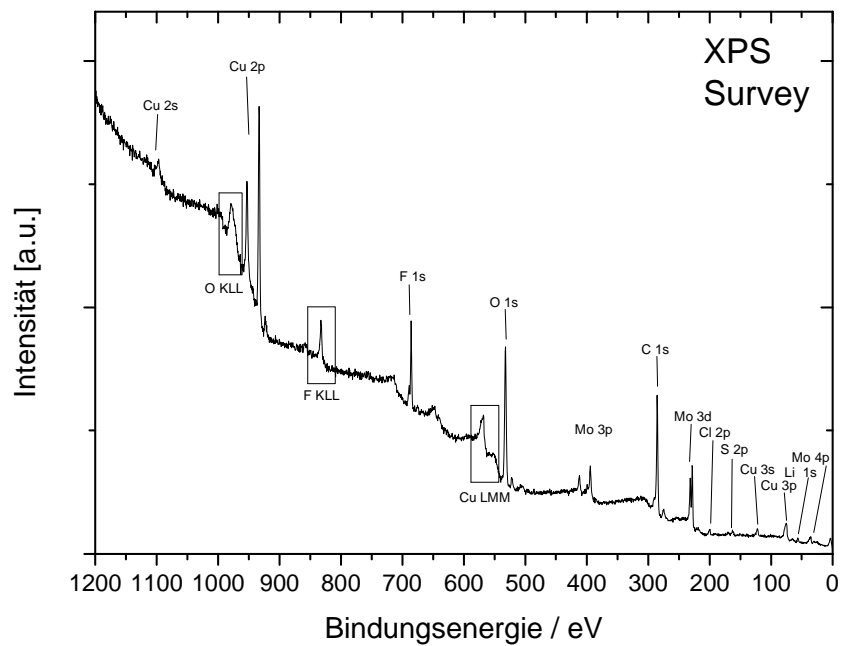
**Abbildung A- 9:** REM-Aufnahmen von Lithium-Nanoröhrchen nach der Abscheidung bei -3,55 V für 60 Minuten; als Templat wurde eine mit 200 nm Kupfer besputterte Membran aus Polycarbonat (Porendurchmesser 200 nm) eingesetzt; Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] TFSI; PC-Membran mit THF weggelöst



**Abbildung A- 10:** Vergleich der CVs von reiner [Py<sub>1,4</sub>] FSI (rote Linie) und reiner [Py<sub>1,4</sub>] TFSI (blaue Linie) auf einer mit 200 nm Kupfer besputterten PC-Membran (Porendurchmesser: 200 nm); Scangeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>



**Abbildung A- 11:** Strom-Zeit-Kurve der Abscheidung von Lithium als Nanoröhrchen bei -4 V über 15 Minuten (rote Linie) und 30 Minuten (blaue Linie); als Substrat dient eine mit 200 nm Kupfer besputterte PC-Membran (Porendurchmesser 200 nm); Elektrolyt: 0,5 mol kg<sup>-1</sup> LiTFSI in [Py<sub>1,4</sub>] FSI



**Abbildung A- 12:** Übersichtsspektrum der XPS-Messungen von selbst synthetisierten Lithium-Nanoröhrchen

## Silizium-Nanodrähte

Gewichts-%							
	C-K	O-K	F-K	Si-K	S-K	Cl-K	Cu-K
Punkt 1	5,4	50,8	0,8	27,9		0,9	14,1
Punkt 2	7,5	57,0	0,8	27,2	0,2	0,6	7,7
Punkt 3	5,6	56,2	0,7	30,7	0,2	0,6	6,0
Punkt 4	6,0	48,0	0,9	26,4	0,2	1,0	17,7
Punkt 5	5,3	42,5		25,1		1,2	25,9

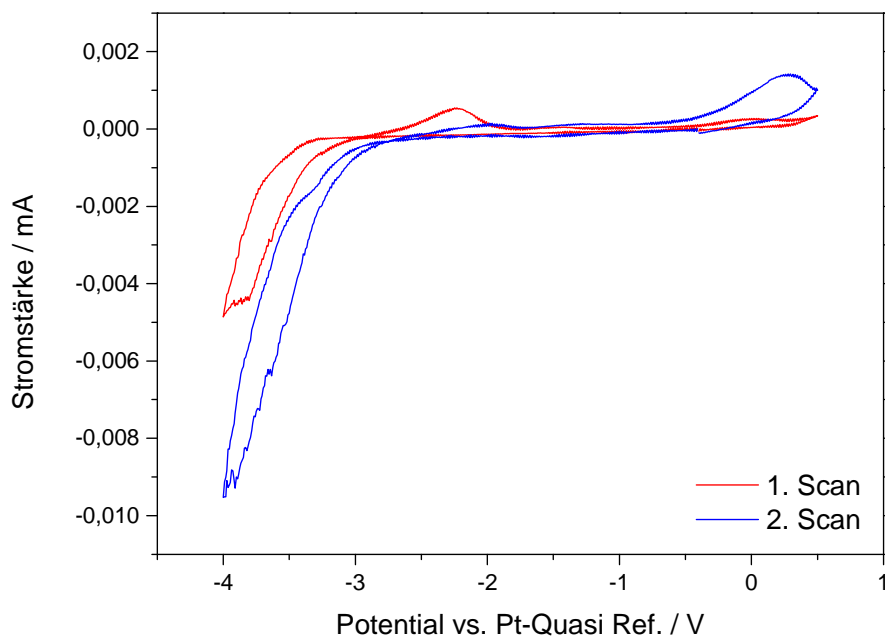
Atom-%							
	C-K	O-K	F-K	Si-K	S-K	Cl-K	Cu-K
Punkt 1	9,2	64,7	0,9	20,2		0,5	4,5
Punkt 2	11,7	66,9	0,8	18,2	0,1	0,3	2,0
Punkt 3	9,0	67,2	0,7	20,9	0,1	0,3	1,8
Punkt 4	10,4	62,6	1,0	19,6	0,1	0,6	5,8
Punkt 5	9,9	59,9		20,1		0,8	9,2

**Tabelle T-1:** Übersicht die Gewichts- und Atomprozentage aller Messpunkte aus Abbildung A-25

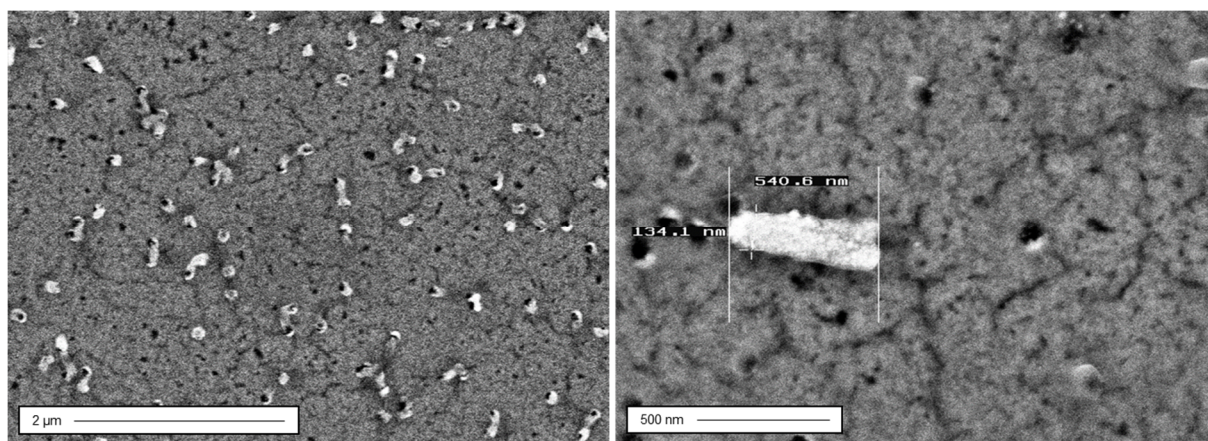
Gewichts-%							
	C-K	N-K	O-K	F-K	Si-K	S-K	Cu-K
Punkt 1	39,7		16,2	23,1	6,7	11,0	3,4
Punkt 2	33,1	7,5	17,2	25,1	5,3	8,9	3,0
Punkt 3	33,1	6,8	18,1	24,1	5,6	9,1	3,2
Punkt 4	48,2		14,5	17,4	3,4	13,1	3,5

Atom-%							
	C-K	N-K	O-K	F-K	Si-K	S-K	Cu-K
Punkt 1	53,6		16,5	19,7	3,9	5,5	0,9
Punkt 2	44,5	8,6	17,4	21,3	3,0	4,5	0,8
Punkt 3	44,6	7,9	18,3	20,5	3,2	4,6	0,8
Punkt 4	62,5		14,2	14,3	1,9	6,3	0,8

**Tabelle T-2:** Übersicht die Gewichts- und Atomprozentage aller Messpunkte aus Abbildung A-26

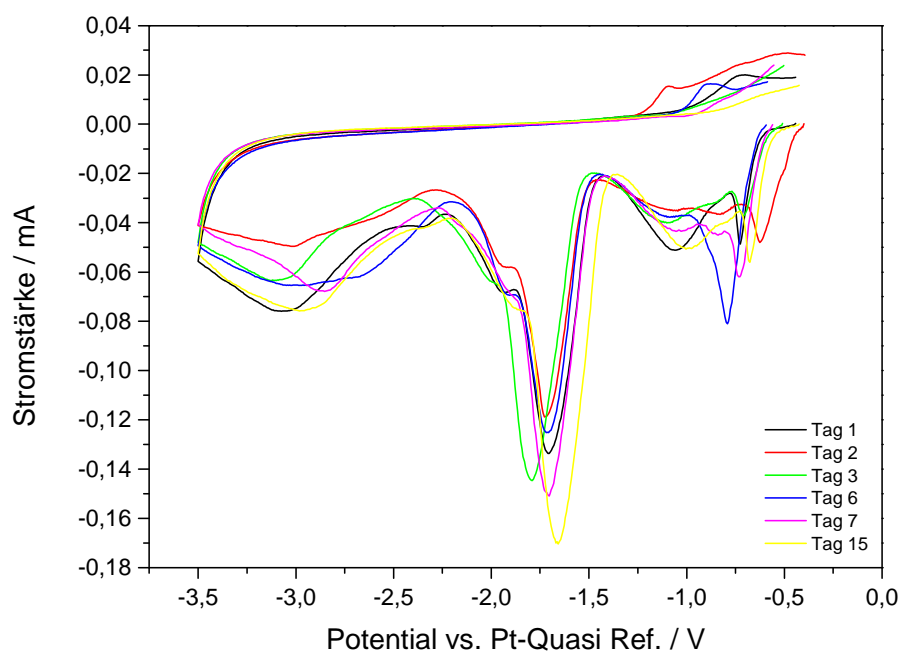


**Abbildung A- 13:** CVs einer  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSI in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$ ; Arbeitselektrode bildet ein Kupferblech mit selbst synthetisierten Silizium-Nanodrähten; Scangeschwindigkeit:  $10 \text{ mV s}^{-1}$



**Abbildung A- 14:** REM-Aufnahmen der Probe nach dem Zyklieren der Silizium-Nanodrähte mit Lithium, siehe A-13





**Abbildung A- 15:** Vergleich der CVs einer  $0,25 \text{ mol kg}^{-1} \text{ SiBr}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}] \text{ TFSI}$  auf einer mit Kupfer (200 nm) beschichteten PC-Membran (Porendurchmesser 90 nm) über 15 Tage; Scangeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$

---

## Publikationen

- [P1] A. Willert, A. Prowald, S. Zein El Abedin, O. Höfft, F. Endres, “*Electrodeposition of Lithium in Polystyrene Sphere Opal Structures on Copper from an Ionic Liquid*”, *Aust. J. Chem.* **65** (2012) 1507  
<http://www.publish.csiro.au/nid/51/paper/CH12343.htm>
- [P2] A. Willert, S. Zein El Abedin, F. Endres, “*Synthesis of silicon and germanium nanowire arrays by template-assisted electrodeposition from an Ionic Liquid*”, *Aust. J. Chem.* **67** (2014) 875  
<http://www.publish.csiro.au/nid/51/paper/CH13549.htm>
- [P3] A. Willert, S. Zein El Abedin, F. Endres, “*Electrochemical synthesis of lithium nanotubes from an ionic liquid*”, *Electrochem. Commun.* **48** (2014) 91
- [P4] A. Lahiri, A. Willert, S. Zein El Abedin, F. Endres, “*A simple and fast technique to grow free-standing germanium nanotubes and core-shell structures from room temperature ionic liquids*”, *Electrochim. Acta* **121** (2014) 154



# Electrodeposition of Lithium in Polystyrene Sphere Opal Structures on Copper from an Ionic Liquid

Anne Willert,<sup>A</sup> Alexandra Prowald,<sup>A,B</sup> Sherif Zein El Abedin,<sup>A,C</sup>  
Oliver Höfft,<sup>A</sup> and Frank Endres<sup>A,B,D</sup>

<sup>A</sup>Clausthal University of Technology, Chair of Interfacial Processes,  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany.

<sup>B</sup>Energieforschungszentrum Goslar (EFZN), D-38640 Goslar, Am Stollen 19,  
38640 Goslar, Germany.

<sup>C</sup>Electrochemistry and Corrosion Laboratory, National Research Centre,  
12622-Dokki, Cairo, Egypt.

<sup>D</sup>Corresponding author. Email: frank.endres@tu-clausthal.de

In this paper we report on the electrodeposition of lithium on a polystyrene sphere modified electrode from an ionic liquid. By a simple dipping process, polystyrene (PS) spheres with an average diameter of 600 nm arrange in a hexagonal close packed structure onto an electrode surface. Surprisingly, lithium does not grow uniformly from the electrode surface to the electrolyte within the voids of the PS structure. Depending on the experimental conditions a more or less good inverse opal structure made of lithium, lithium spheres or hollow lithium half-spheres can be obtained showing that the growth of lithium in the employed ionic liquid is more complicated than expected. Somehow lithium tends to push away the PS spheres during growth. Applying a slight mechanical pressure on the PS spheres during deposition improves the growth within the voids of the opal structure. Despite this complicated behaviour the PS opal structure seems to suppress a vertical dendritic growth, thus, a lithium/PS composite electrode or other lithium/polymer composite electrodes might be of some interest in rechargeable lithium metal microbatteries where a dendritic vertical growth has to be avoided.

Manuscript received: 19 July 2012.

Manuscript accepted: 10 August 2012.

Published online: 7 September 2012.

## Introduction

In the recent years there has been extensive research in the field of batteries. The driving force for this research is the development of full electric vehicles that need batteries with higher capacity, longer cycle life and which are safer than those ones currently available. Although great improvements have already been achieved, serious efforts are still needed to develop new electrode materials and electrolytes in order to ensure a better performance. Furthermore, fabrication of novel electrode architectures could overcome the problems associated with the volume change during cycling and the subsequent capacity fading.<sup>[1–7]</sup> Recently we showed that electrochemically made 3D-macroporous aluminium films can be regarded as promising electrodes for Li ion batteries.<sup>[8]</sup> There was within 10 cycles of lithium deposition/stripping no dendritic growth of lithium. In a recent paper<sup>[9]</sup> we could also show that with the help of polystyrene (PS) opal structures, macroporous Li can be made, in principle. Such a composite electrode might allow the dendrite free deposition/stripping of lithium. As known, metallic lithium is a very attractive anode material for rechargeable Li-ion or Li-air batteries as it has a very high energy density of 3.86 Ah g<sup>-1</sup>.<sup>[10]</sup> However, the dendritic growth of Li upon cycling can either lead to a short circuit or poor cycleability. Therefore, employing of Li/PS composite electrodes in Li batteries offers a reasonable solution of this problem. In this work we present a detailed study on the electrochemical synthesis of mechanically stable Li/PS

composite electrodes in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([Py<sub>1,4</sub>]TFSa) containing 0.5 mol L<sup>-1</sup> lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (Li TFSa). The PS template was applied on a copper sheet by a simple dipping process. The PS spheres were self-assembled in an ordered hexagonal structure and the electrodeposition of lithium occurred in the interstitial voids of the sphere arrays.

It should be mentioned that the aim of the present paper is not to deliver a recipe for a dendrite-free lithium metal anode for large-scale rechargeable batteries. We rather aim to show, on quite a fundamental basis, that lithium can grow within the voids of a PS sphere matrix, but the experimental parameters such as concentration and mechanical pressure seem to have an influence on the growth. Furthermore the ionic liquid and the lithium salt concentration play a role in the deposition process.

## Experimental

For the deposition of lithium, a polished copper sheet with a 1 cm × 2 cm surface area was used. Prior to use, the copper sheet was successively polished with silicon carbide emery paper of increasing fineness up to 1200, then degreased with acetone in an ultrasonic bath for ~5 min. This sheet was then covered by a simple dipping process with polystyrene spheres (PS) having an average diameter of 600 nm (Duke Scientific). For this purpose the copper sheet was immersed at 40°C in an ethanol/PS

suspension and pulled out manually. While the ethanol evaporates the spheres self-assemble on the sheet, mainly in a hexagonal ordered structure. The better the electrode is polished, the better the spheres self-assemble. Before depositing lithium the PS-covered sheet was tempered at 65 or 100°C for one to two hours, respectively, to improve the adhesion of the spheres with each other. The Plasma treatment was done under atmospheric conditions with a mobile plasma apparatus (by courtesy of Prof. W. Viöl; HAWK Göttingen). This home-made source consists of an alternating high voltage pulse generator (10–30 kV) and a dielectric isolated high voltage electrode. The copper sheet with the PS spheres acts as the grounded counter electrode. The distance between the high voltage electrode and the counter electrode was around 2 mm. The plasma apparatus delivers a power smaller than 10 W.

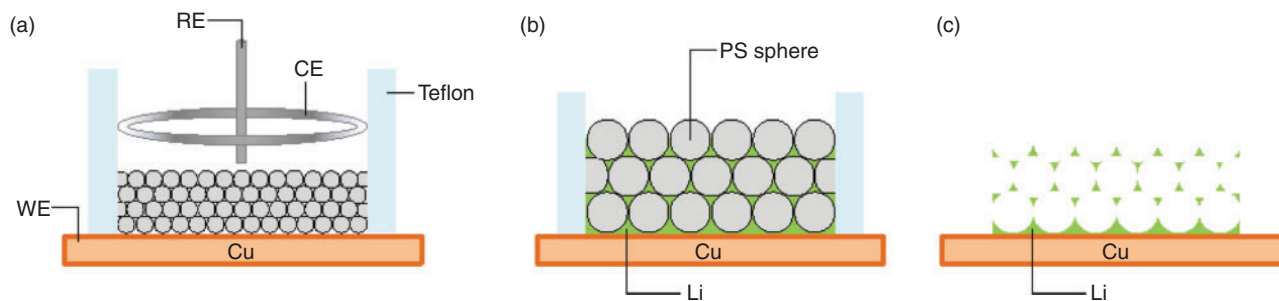
The electrochemical cell was prepared by pressing a PTFE cylinder onto the substrate, which leaves a surface area of 0.3 cm<sup>2</sup>. In the deposition process the substrate is the working electrode. As reference and counter electrode a Pt-wire and a Pt-ring (99.99 %) were used, respectively. Fig. 1 shows a sketch of the experimental procedure.

For the experiments presented in this paper the Pt quasi-reference electrode potential is sufficiently stable and varies only a little with time. All electrochemical experiments were carried out in a glove box (OMNI-LAB from Vacuum-Atmospheres) with oxygen and water contents of ~2 ppm. For the deposition of lithium a solution of 0.5 mol L<sup>-1</sup> lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (Li TFSA) in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([Py<sub>1,4</sub>]TFSA, custom synthesis from Merck/EMD, all impurities under

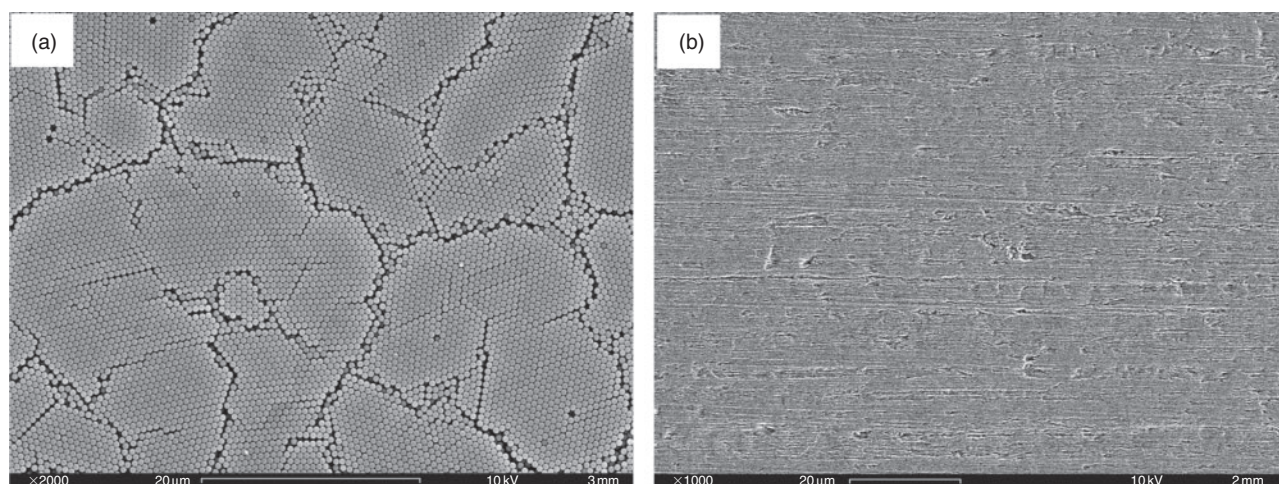
10 ppm) was used. Furthermore, the deposition from a saturated solution of Li TFSA (~2 mol L<sup>-1</sup>) in [Py<sub>1,4</sub>]TFSA was also investigated. The electrochemical cell was filled with the solution and an electrode potential between -3 and -3.7 V was applied using a VersaStat II potentiostat/galvanostat (Princeton Applied Research, Power Suite software). In order to test the deposition of lithium in a pseudo-battery design, the PS/Cu electrode was covered with a borosilicate glass microfibre separator (Whatman GF/D) soaked with the Li TFSA/[Py<sub>1,4</sub>]TFSA solution. A lithium foil served as counter electrode, which was pressed via the separator onto the PS/Cu electrode. After the lithium deposition the separator and the supernatant ionic liquid were removed and the PS/Cu electrode was rinsed in pure [Py<sub>1,4</sub>]TFSA. Subsequently the PS spheres were removed by dry tetrahydrofuran (THF) inside the glove box. Removal of the PS spheres is necessary to gain an analytical insight into the grown structures by scanning electron microscopy (SEM) (Carl Zeiss DSM 982 Gemini). The transport of the samples to the SEM was completed under an inert gas atmosphere. However, a certain contact with oxygen of the atmosphere could not be completely avoided while transferring the sample into the SEM chamber. The structure of the separator was analyzed with a laser microscope (Keyence VK-X200).

## Results and Discussion

In the following we summarize – step by step – the results that we obtained when lithium was deposited on the PS sphere modified copper electrode. Fig. 2a shows a typical PS sphere-modified Cu electrode with a regular hexagonal ordering of the spheres on top. The individual domains can have a width of up to 20 µm, which is



**Fig. 1.** Schematic illustration of macroporous lithium electrodeposition. (a) Electrochemical cell. (b) Electrodeposition of lithium in the voids of the opal structure. (c) Macroporous structure of lithium after dissolution of PS with THF.



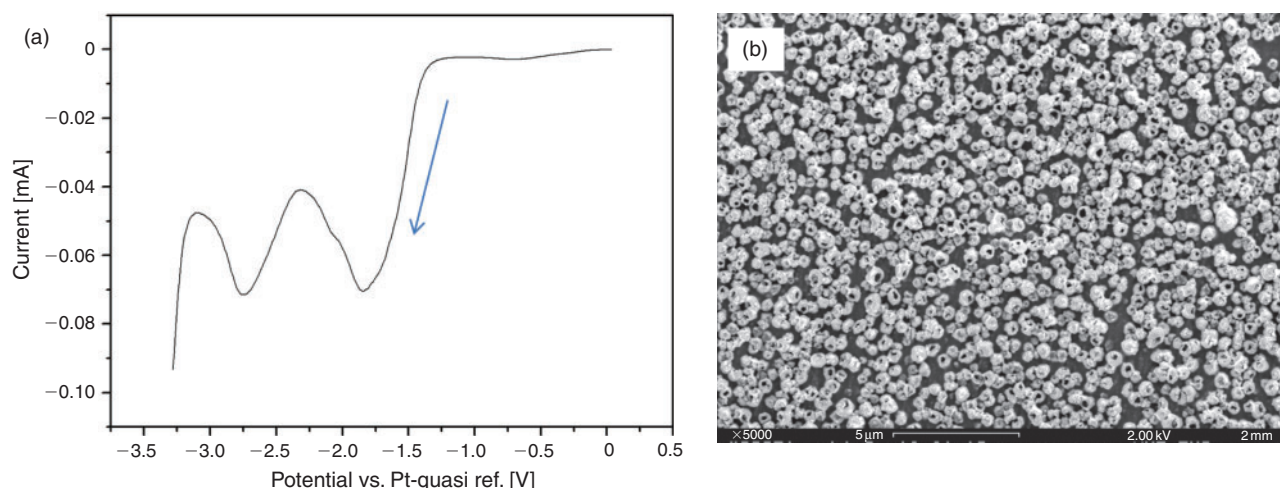
**Fig. 2.** (a) SEM image of self-assembled PS spheres with a diameter of 600 nm on polished copper electrode. (b) SEM image of the polished copper electrode.

usual if a polished metal surface is coated. In this case roughly ten PS sphere layers were deposited. The SEM image of Fig. 2b shows the bare surface of a polished copper substrate.

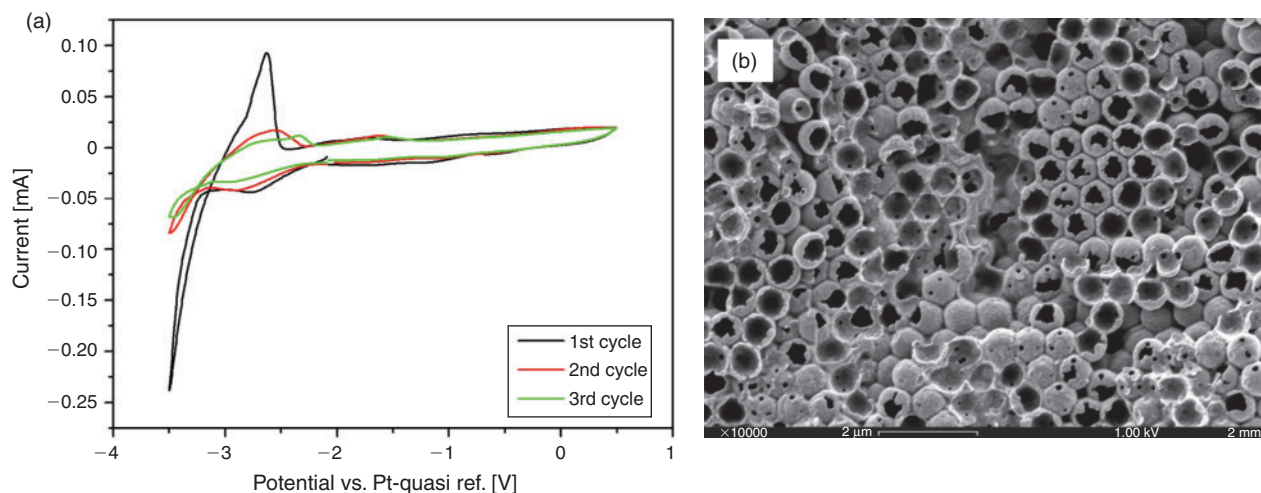
Fig. 3a shows a half-cycle for the deposition of Li from  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  LiTfSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSA}$ . The copper electrode with the PS spheres on top was annealed for 90 min at  $100^\circ\text{C}$  under air. Subsequently the electrolyte was filled in and was allowed to wet the electrode for 45 min before the potentiostat was switched on. Beginning at the open circuit potential the electrode potential was decreased with a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  until  $-3.3 \text{ V}$  vs. the quasi reference electrode, where the scan was stopped. There are two reduction peaks, one at  $-1.8 \text{ V}$  and one at  $-2.75 \text{ V}$ , with comparable magnitude that are associated with the formation of Cu/Li alloy and a thin film of Li, respectively. Cu can dissolve up to 18% of Li at room temperature.<sup>[11]</sup> Furthermore Cu/Li surface alloys are known.<sup>[12]</sup> At electrode potentials of below  $-3 \text{ V}$  the bulk deposition sets in. After removal of the PS spheres, we obtained quite an interesting Li deposit. Instead of a macroporous structure which we would have expected, we observed rather randomly distributed hollow Lithium spheres, Fig. 3b.

Although this is not the result we expected, Fig. 3b gives some interesting insight into the growth of lithium as obviously

the Li growth has first occurred at the Cu/PS sphere/electrolyte interface and then grown over the PS spheres instead of filling the interstices of the PS opal structure. We should mention here that a fundamental in situ STM study<sup>[13]</sup> of Li deposition on Au(111) gave some hints that a less defined layer forms on Au(111) before the deposition of lithium starts in this liquid. As was shown by Byrne et al.,<sup>[14]</sup> a partial decomposition of the TfSA anion has to be expected when reactive metals are deposited in this liquid. The low order of the hollow spheres is in contrast to the well-ordered PS spheres before the deposition. At a minimum this shows that the PS opal structure can be disturbed during the growth of lithium. In order to exclude that the roughness of the Cu plate is responsible for this surprising effect in the next set of experiments the Cu plate was polished with a diamond polishing paste (METADI II, 3 micron, Buehler), which leads to a mirror like Cu surface. The PS spheres were applied in the same manner as described above and annealed at  $65^\circ\text{C}$  for 60 min under air. Subsequently the electrolyte ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  LiTfSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSA}$ ) was filled in and allowed for 30 min to wet the electrode. The potentiostat was switched on and three cyclic voltammograms were run with  $10 \text{ mV s}^{-1}$  between  $+0.5$  and  $-3.5 \text{ V}$  vs. the quasi reference electrode, as shown in Fig. 4a.



**Fig. 3.** (a) Half cycle of Li deposition from  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  LiTfSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSA}$  (details: see text). (b) SEM image of the obtained hardly ordered lithium hollow spheres.



**Fig. 4.** (a) 3 CV cycles of Li deposition from  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  LiTfSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TfSA}$  (details: see text). (b) SEM image of the obtained lithium.



In contrast to Fig. 3a the reduction process at  $-1.8$  V is no more visible as a peak in the first cycle, rather a constant base current is observed and the peak at  $-2.75$  V is less sharp as in the case before. At potentials of below  $-3$  V there is a steeply rising current, which we can attribute to the bulk deposition of Li, followed in the back scan by a stripping peak due to the oxidation of Lithium. In the 2nd and the 3rd CV cycle the electrochemical behaviour becomes less defined and less reversible, showing that some irreversible processes have occurred. Fig. 4b shows a part of the surface after the 3rd CV cycle. The deposited lithium has better filled the interstices of the PS opal structure, but again it is obvious that the lithium rather seems to grow on the surface of the individual PS spheres than to fill the interstices completely. We might speculate that this somewhat hindered growth is due to the partial decomposition of the electrolyte during deposition of lithium. This interpretation is supported by the fact that on the same Cu electrode we found areas where apparently no Li has grown at all. For this purpose we increased for the following experiments the concentration of LiTFSA until saturation, which gave a slightly more viscous electrolyte.<sup>[15]</sup> The parameters were only slightly changed.

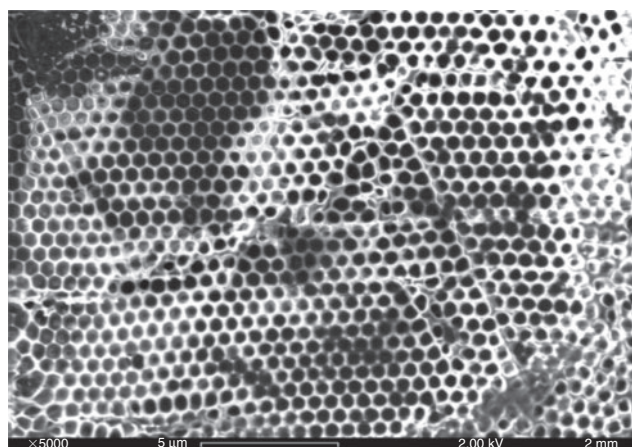


Fig. 5. SEM image of the obtained lithium.

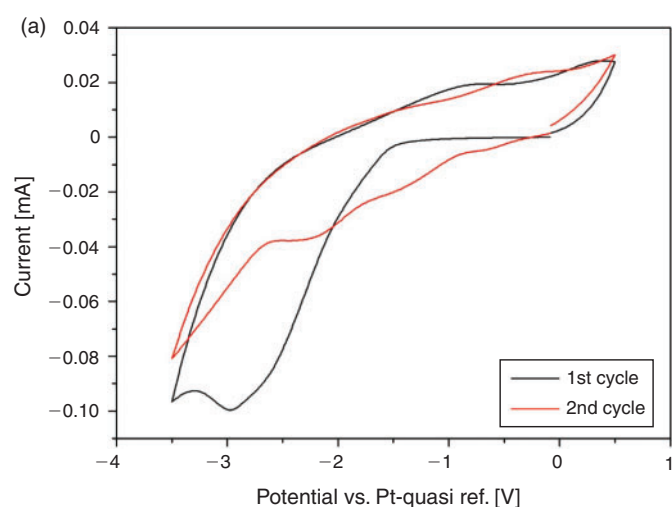
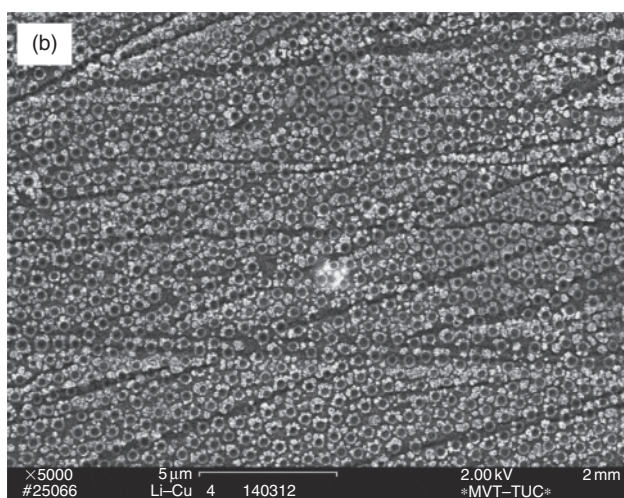


Fig. 6. (a) 2 CV cycles of Li deposition from saturated LiTFSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . The PS spheres were treated with an air plasma for 10 s before the cell was filled (details: see text). (b) SEM image of lithium obtained from saturated LiTFSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ . The PS spheres were treated with an air plasma for 25 s before filling of the cell with the electrolyte.

Instead of a polishing paste with  $3\text{-}\mu\text{m}$  grains, the Cu electrode was polished with emery paper having in the average  $5\text{-}\mu\text{m}$  grains. After deposition of the PS spheres the electrolyte was also allowed to wet the electrode for 30 min, but instead of cyclic voltammograms the deposition was directly completed at  $-3.7$  V for 2 min. At the first glance one might wonder why the deposition was completed in a potential regime where the electrolyte decomposition has to be expected. Unfortunately the growth was not uniform and slow if less negative electrode potentials were applied, which might be a consequence of the higher viscosity, therefore we had to apply quite negative electrode potentials. Fig. 5 shows the surface after removal of the PS spheres.

In contrast to Fig. 4 we observe now a more or less regular growth over the whole of the surface, but again the topmost layer consists of hollow half-spheres. The former hexagonal order of the PS spheres is still recognizable but in any case the interstices have not been filled uniformly by lithium. Again, surprisingly, lithium seems to grow preferentially on the surface of the spheres. In order to test if the surface of the polystyrene spheres plays a role, we changed one more parameter. As in the experiments before, the Cu electrode was polished and coated with PS spheres. The electrode was annealed for 2 h at  $100^\circ\text{C}$  and then treated for 10 s with a dielectric barrier discharge (DBD) plasma under atmospheric conditions. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements indicate (not shown here), that this treatment leads to a partial oxidation of the PS spheres by introducing oxide groups ( $\text{C-O}$ ;  $\text{C=O}$ ) on the surface. These results are in good agreement with XPS results achieved for the interaction of  $\text{O}_2$ -Plasma with PS foils.<sup>[16]</sup> The electrolyte (saturated LiTFSA in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$ ) was allowed to wet the electrode for 45 min before the electrochemical experiment was started. Fig. 6a shows two subsequent CV scans between  $+0.5$  and  $-3.5$  Volt with a scan rate of  $10\text{ mV s}^{-1}$ .

We observe a main reduction process at around  $-3$  V in the first scan, in the second scan the cathodic current is reduced. In both cases there is no stripping peak, rather a continuously rising anodic current is observed. For Li deposition a 3rd scan was started at the open circuit potential and stopped at  $-3.5$  V. The SEM image of the obtained deposit as seen in Fig. 6b, shows



over quite a large area of the surface an imperfect macroporous structure. There are no longer hollow spheres or half spheres and the lithium has at a minimum much better filled the interstices of the PS opal structures than in the previous cases. From this result we can conclude that the surface oxidation of the PS spheres by an air plasma has a beneficial effect on the regular growth of Li within the voids of the PS opal structure. We cannot yet comment on the surface chemistry of the oxidized PS spheres in the presence of the ionic liquid but we plan to do a fundamental XPS study of plasma-treated PS spheres without and with a thin evaporated ionic liquid layer on top.

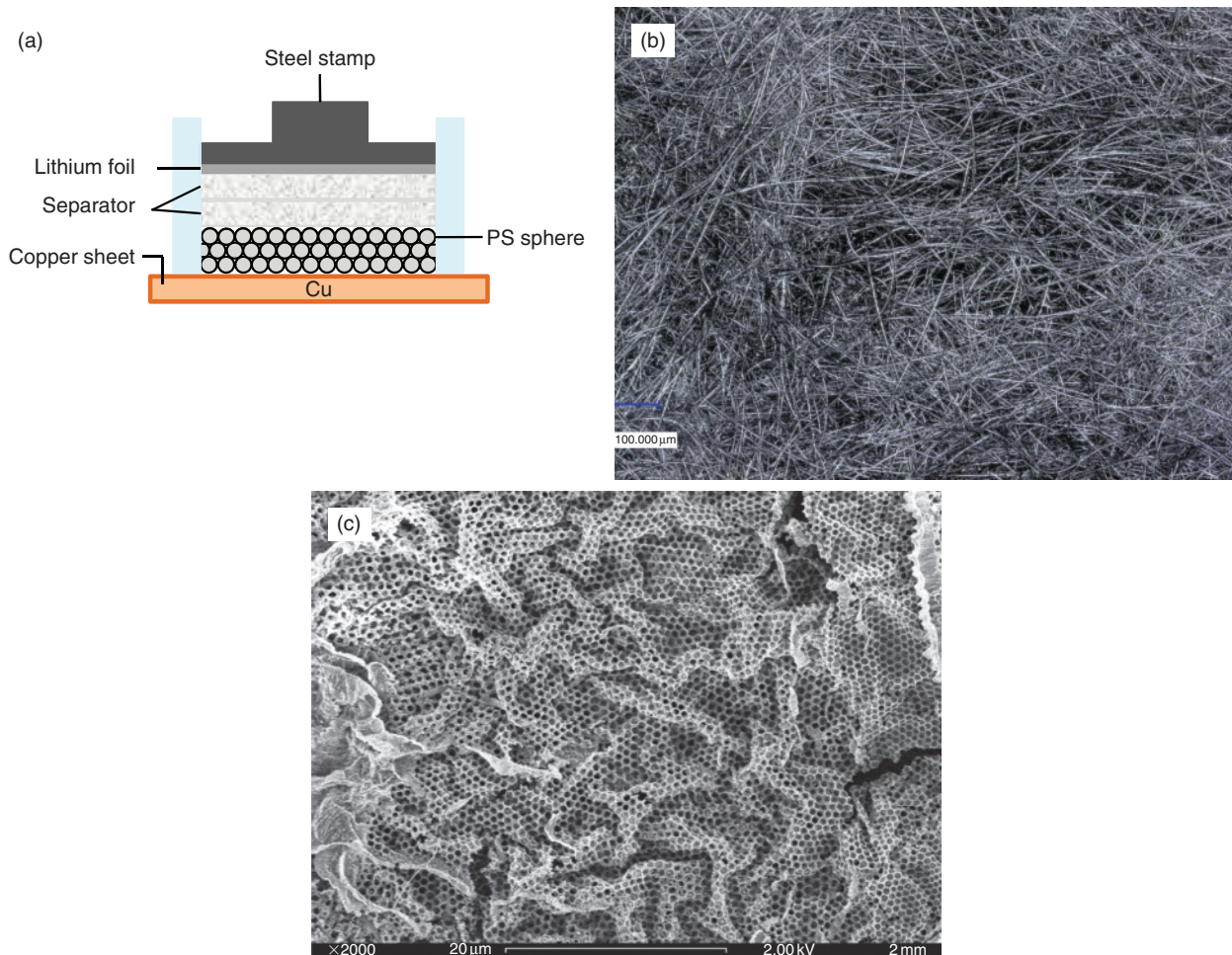
We can summarize the results we have obtained so far as follows:

- There is an alloying of lithium with copper
- The electrolyte can be decomposed and the deposition of lithium in the employed electrolyte seems to occur in parallel to a partial electrolyte decomposition
- Lithium grows preferentially on the surface of unmodified PS spheres
- Treatment of the PS spheres for a short time with an air plasma improves the deposition within the interstices of the PS sphere opal structure

In the last set of experiments for this paper we decided to do the deposition in a quasi-battery electrochemical cell, which is sketched in Fig. 7a.

The Cu electrode is covered with the PS spheres as described above, but we did not perform a thermal annealing this time. We applied a glass microfibre separator on the PS spheres (see Fig. 7b) and filled in the electrolyte (saturated LiTFSa in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSa}$ ), which was allowed for 30 min to wet the electrode. Subsequently a lithium foil was put on the separator and pressed with a stainless steel cylinder (between 1800 and 8300 Pa), on top of this electrode assembly. We did not perform cyclic voltammograms and completed the lithium deposition during 20 min at  $-3.1$  V. Fig. 7c shows the result we obtained when the cell was disassembled and the PS spheres removed with THF.

We mainly obtain a wizen macroporous structure of lithium. We can conclude that the mechanical pressure applied to the PS opal structure has stabilized it and consequently the lithium grew more uniformly within the voids of the PS structure. Although not yet perfect, this result shows that the dendrite-free deposition of lithium within the voids of a PS sphere opal structure should be possible. In future we will determine whether these results can be improved if the PS spheres are subject to a surface modification, e.g. by a silanization. Furthermore the pressure applied on the electrode will be varied. We also plan to do these experiments with LiFSA/ $[\text{Py}_{1,4}]\text{FSA}$  (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide) as the FSA seems to be less sensitive to cathodic breakdown than the TFSa. We should clearly say that the aim of this work is NOT to make lithium



**Fig. 7.** (a) Experimental set-up (sketch) for lithium deposition on the PS sphere covered Cu in a battery-like cell. (b) LASER microscope image of the separator material. (c) SEM image of the obtained lithium.



anodes for large scale batteries, for example to drive cars. We are interested in a fundamental understanding of lithium deposition from ionic liquids in templates. Such a lithium/polymer composite material would rather be interesting for microbatteries or, as macroporous material, for primary batteries due to the high internal surface. One can expect that such a macroporous lithium structure would deliver – in comparison to a flat lithium foil – higher currents.

## Conclusion

In this paper we have shown that lithium can be electrodeposited from LiTFSa in the ionic liquid [Py<sub>1,4</sub>]TFSa onto a PS sphere-modified copper electrode. In principle Li grows through the voids of the opal structure. Depending on the pretreatment of the electrode, either Li hollow spheres or a macroporous structure can be obtained after removal of the PS spheres. A surface oxidation of the PS spheres by an air plasma seems to improve the growth of lithium through the opal structure. In a quasi-battery setup where the PS sphere covered electrode is pressurized mechanically via a separator a wizen macroporous structure is obtained. This result shows that a mechanical pressure on the PS opal structure seems to be beneficial for a uniform lithium growth. We have so far not obtained dendritic growth in any of our experiments. A final answer on that requires, of course, a detailed analysis with multiple charging/discharging cycling which, however, was not the scope of the present paper.

## Acknowledgements

We thank Prof. W. Viöl (HAWK Göttingen) for providing us the plasma source and L. Wegewitz (TUC) for the XPS analysis of the PS spheres. For the support with the SEM and laser microscope we want to thank Silvia Löffelholz. We also thank all other members of the group, especially Barbara Holly and Rüdiger Krosch for the technical support.

## References

- [1] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. S. White, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4463. doi:10.1021/CR020740L
- [2] Z. Chen, D. Zhang, X. Wang, X. Jia, F. Wie, H. Li, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2030. doi:10.1002/ADMA.201104238
- [3] S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 250. doi:10.1002/CPHC.201100639
- [4] Z. H. Li, T. P. Zhao, X. Y. Zhan, D. S. Gao, Q. Z. Xiao, G. T. Lei, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4594. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2010.03.015
- [5] M. Au, S. McWhorter, H. Ajo, T. Adams, Y. Zhao, J. Gibbs, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3333. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2009.11.102
- [6] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlvrath, X. F. Zhang, R. A. Huggings, A. Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31. doi:10.1038/NNANO.2007.411
- [7] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 307. doi:10.1021/NL0727157
- [8] L. H. S. Gasparotto, A. Prowald, N. Borisenko, S. Zein El Abedin, A. Garsuch, F. Endres, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2879. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2010.10.104
- [9] A. Prowald, S. Zein El Abedin, N. Borisenko, F. Endres, *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 121. doi:10.1524/ZPCH.2012.0166
- [10] C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries* **1997**, 2nd edn (Elsevier: Amsterdam).
- [11] A. D. Pelton, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1986**, *7*, 142. doi:10.1007/BF02881552
- [12] C. Huang, D. A. MacLaren, R. T. Bacon, W. Allison, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 355001. doi:10.1088/0953-8984/23/35/355001
- [13] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11140. doi:10.1039/B916809E
- [14] N. Byrne, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. E. Smith, A. Howes, A. F. Hollenkamp, T. Bastow, P. Hale, M. Forsyth, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 288. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2008.04.094
- [15] J.-W. Park, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2264. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2010.09.067
- [16] A. Vesel, *Surf. Coat. Tech.* **2010**, *205*, 490. doi:10.1016/J.SURF COAT.2010.07.016

# Synthesis of Silicon and Germanium Nanowire Assemblies by Template-Assisted Electrodeposition from an Ionic Liquid

Anne Willert,<sup>A</sup> Sherif Zein El Abedin,<sup>A</sup> and Frank Endres<sup>A,B,C</sup>

<sup>A</sup>Clausthal University of Technology, Institute of Electrochemistry,  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany.

<sup>B</sup>Energieforschungszentrum Goslar (EFZN), D-38640 Goslar, Germany.

<sup>C</sup>Corresponding author. Email: frank.endres@tu-clausthal.de

We report on the template-assisted synthesis of silicon and germanium nanowires from the air- and water-stable ionic liquid, 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([Py<sub>1,4</sub>] TFSA). The synthesis was done by electrochemical deposition in the pores of a commercial track-etched polycarbonate membrane. After chemical dissolution of the polycarbonate membrane in dichloromethane, nanowire assemblies with a regular arrangement were obtained. Different lengths of nanowires can be obtained by varying the applied potential and the time of deposition. The nanowire assemblies were characterised by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). Our results show that the template-assisted electrochemical deposition approach in ionic liquids has the potential to easily synthesise germanium and silicon nanowire assemblies.

Manuscript received: 11 October 2013.

Manuscript accepted: 24 January 2014.

Published online: 14 February 2014.

## Introduction

In recent years much research has been done on lithium-ion batteries which are supposed to be used as energy storage systems in full electric vehicles. Therefore, there is great interest in the synthesis of new electrode materials to improve the battery performance.<sup>[1]</sup> One focus is on the search for new anode materials that can provide a higher capacity and a better cycling performance than the commonly used graphite anode with the well known charge density of 372 mAh g<sup>-1</sup>.<sup>[1]</sup> Silicon was found to be a promising anode material for lithium-ion batteries as it has a high theoretical capacity of 4200 mAh g<sup>-1</sup>.<sup>[2]</sup>

However, the large volume change during charging/discharging of up to 300% causes a rapid capacity fading. When the battery is fully charged, the anode is composed of a lithium silicon phase, mainly Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>, which gives a lithium to silicon ratio of 3.75.<sup>[3,4]</sup>

Consequently, this volume change causes cracking in thin film silicon anodes.<sup>[5]</sup> Based on this knowledge, studies on nanosized silicon e.g. nanoparticles and nanowires were carried out and gave better results with respect to fading.<sup>[5–11]</sup> Three-dimensional nanostructured anodes have shown to give a better performance as they can accommodate the large volume change occurring on cycling. Cui and co-workers<sup>[8]</sup> showed that Si nanowire films, grown on stainless steel substrates via a vapour–liquid–solid process (VLS), achieved the theoretical capacity of silicon of 4277 mAh g<sup>-1</sup> during the first charging operation<sup>[8]</sup> and maintained a discharge capacity close to 75% of the maximum, with little fading during cycling over 10 cycles at a discharge rate of 0.05 C. The anode performance over a long-term was not reported. Also, germanium nanowire electrodes

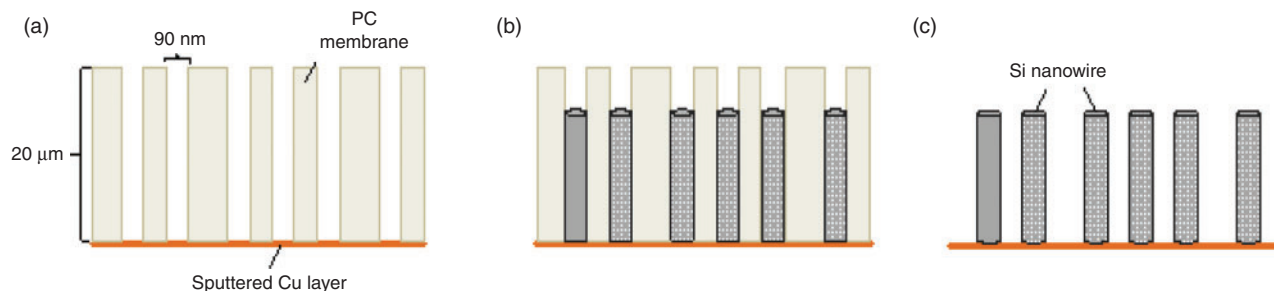
made by the same VLS method showed a good performance during cycling with a stable discharge capacity of 1141 mAh g<sup>-1</sup> over 20 cycles at a rate of 0.05 C. For germanium anodes a theoretical capacity of 1600 mAh g<sup>-1</sup> has been reported.<sup>[12]</sup>

Among various approaches to synthesise nanowire films, the template-assisted electrodeposition is – in principle – an advantageous route as it is simple, potentially inexpensive, and ensures the formation of materials with pre-defined and controlled size and shape.

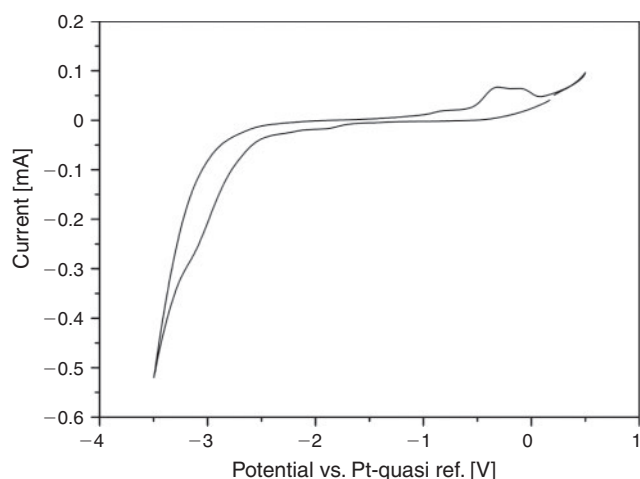
Al-Salman et al. reported that germanium and silicon nanowires can be made by template-assisted electrochemical deposition from the ionic liquid, 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([Py<sub>1,4</sub>] TFSA), using GeCl<sub>4</sub> and SiCl<sub>4</sub> as Ge and Si sources, respectively.<sup>[13]</sup> However, the obtained nanowires were not free standing and after chemical dissolution of the templates, the nanowires were rather dispersed in the solution and had to be collected on Cu substrates. In this paper we show that Ge and Si nanowire assemblies can be made in ionic liquids and that these nanowires can be free standing.

## Experimental

The synthesis of the nanowire assemblies was done by a template-assisted electrochemical deposition routine. For this process a commercial nanofiltration membrane made of polycarbonate (PC) with a thickness of ~21 μm was used as a template. It has an average pore diameter of 90 nm and a pore density of 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>. Before deposition the membrane was sputtered with a ~120 nm thick copper layer on one side. This was done under vacuum for 600 s (Bal-Tec MED 020). The principle of the deposition process is schematically shown



**Fig. 1.** Schematic illustration of the preparation of silicon nanowire arrays. (a) Commercial nanofiltration membrane sputtered with copper (~120 nm thick). (b) Electrodeposition of silicon into the channels of the membrane. (c) Ideally, free standing silicon nanowires should be obtained after dissolution of the membrane with an organic solvent.



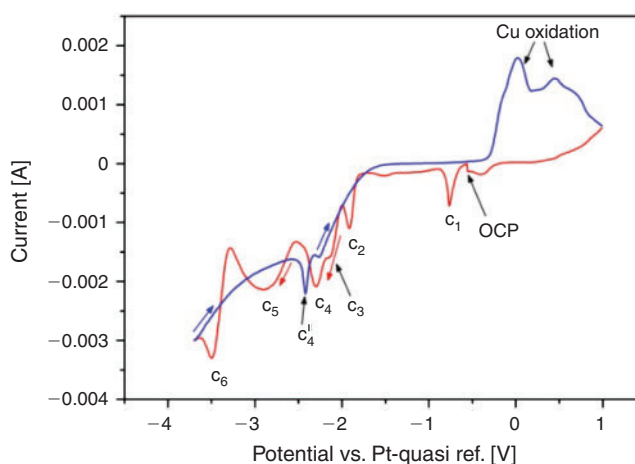
**Fig. 2.** CV of pure  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA recorded on a copper-sputtered (120 nm) PC membrane. Scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

in Fig. 1. Silicon(IV) chloride (Alfa Aesar, 99.998%) and germanium(IV) chloride (Alfa Aesar, 99.99%) were used as sources of Si and Ge, respectively.  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA was received with the highest possible purity from Iolitec. Prior to use the ionic liquid was dried under vacuum at  $\sim 80^\circ\text{C}$  for  $\sim 48 \text{ h}$  to a water content of 8 ppm. Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide (LiTFSa) was procured from Aldrich (99.95%). A 15 mL glass beaker was used as an electrochemical cell. The membrane was dipped vertically into the solution. A Pt-wire (99.999%) was utilised as a counter electrode. The quasi-reference electrodes were either a Ag-wire for the germanium solution or a Pt-wire (99.999%) for the silicon solution, respectively. All experiments were performed under inert gas conditions in an argon filled glovebox (OMNI-LAB from Vacuum Atmospheres) with oxygen and water concentrations of below 2 ppm. After deposition the samples were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) (Carl Zeiss DSM 982 Gemini).

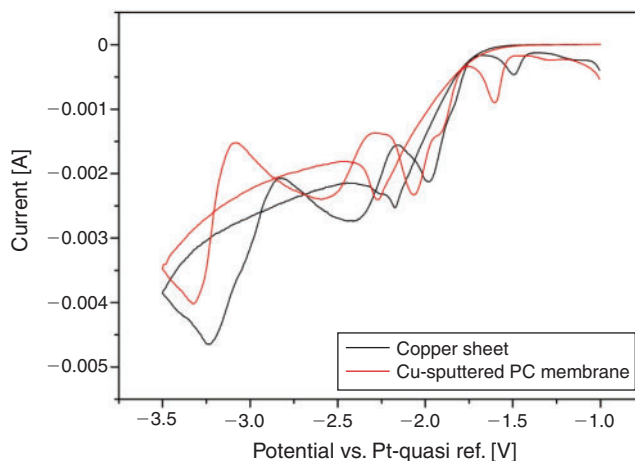
## Results and Discussion

### Synthesis of Si Nanowires

First, the electrochemical behaviours of the neat ionic liquid and the silicon-containing solution were investigated using cyclic voltammetry. The voltammogram of the pure  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA with the copper-sputtered membrane as a working electrode shows an electrochemical stability limit of around  $-3.0 \text{ V}$  on the cathodic



**Fig. 3.** CV of  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA recorded on a copper-sputtered (120 nm) PC membrane. Scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

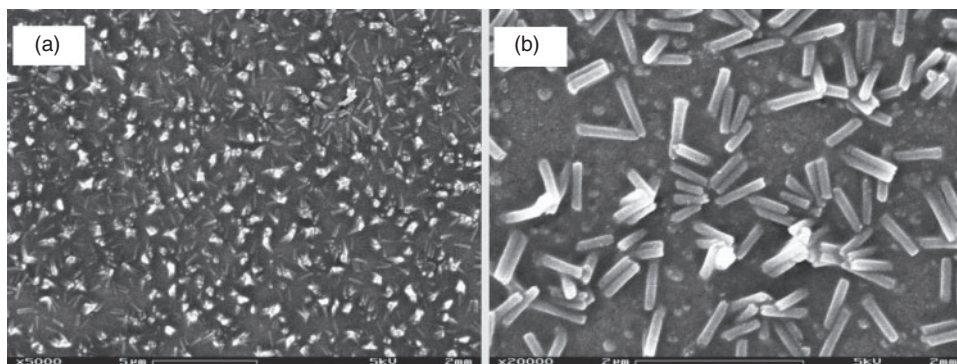


**Fig. 4.** CV of  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA on a copper sheet (black line) and on the copper-sputtered (120 nm) PC membrane (red line). Scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

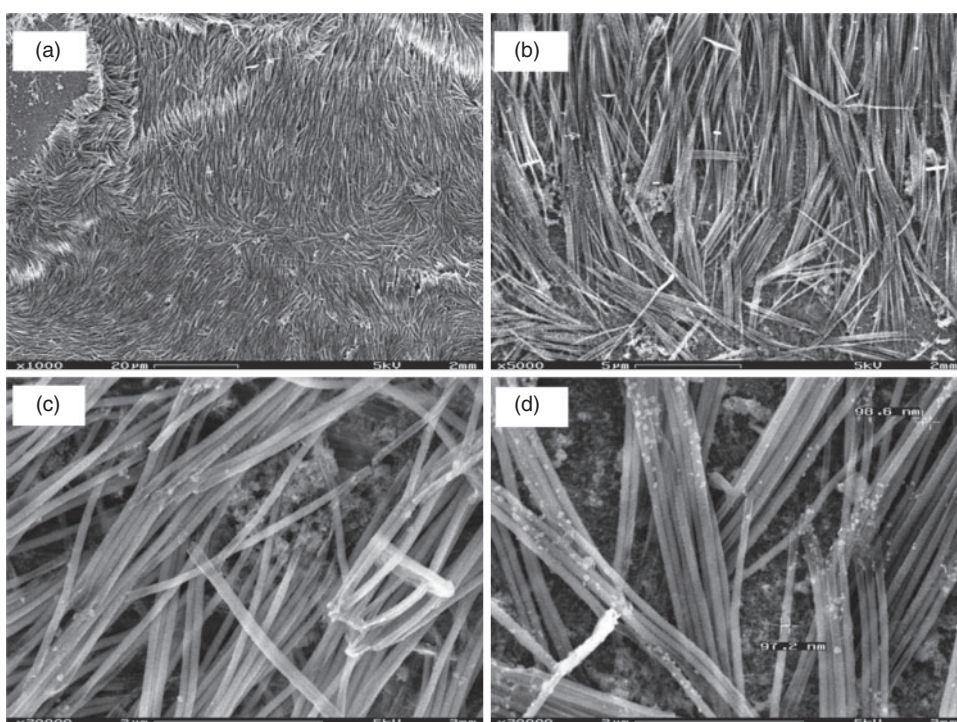
side and  $+0.5 \text{ V}$  on the anodic side (Fig. 2). The broad peak between  $-0.5$  and  $0.05 \text{ V}$  indicates the oxidation process of copper (see also Ref. [14]), because no salt was added and the membrane has no effect on the measurement (Fig. 4).

In the next step a solution of  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA was cycled between  $-3.7 \text{ V}$  in the cathodic regime and  $+1 \text{ V}$  in the anodic regime (Fig. 3). The ionic liquid with silicon(IV) chloride shows a good electrochemical stability within these





**Fig. 5.** SEM images of silicon nanowires prepared by potentiostatic deposition at  $-2.9$  V for 3 h followed by dissolution of the membrane in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and THF. (a) Evenly distributed nanowires on the copper layer in a magnification of 5000. (b) Nanowires imaged in a higher magnification of 20000, the wires have a length of around 500 nm and a diameter of  $\sim 97$  nm.



**Fig. 6.** SEM images of silicon nanowires with a length of around  $2\ \mu\text{m}$  and  $\sim 95$ – $100$  nm in diameter prepared by pulsed deposition (0.2 s at  $-2.9$  V and 0.8 s at  $-0.5$  V) followed by dissolution of the membrane with THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and acetone.

limits. In the cathodic half cycle, six different reduction processes are obtained of which only  $C_5$  can be directly correlated with Si deposition. The peaks  $C_1$  to  $C_4$  seem to correspond to different under potential deposition (upd) or alloy deposition processes and to the formation of oligochlorosilanes. Furthermore, the reduction peak  $C_6$  describes a decomposition step of the ionic liquid with a passivation effect which is related to  $C_4$ . In the first cycle two oxidation processes of copper occur at 0.01 and 0.44 V, on this potential scale. These are due to the oxidation of Cu to  $\text{Cu}^I$  and of  $\text{Cu}^I$  to  $\text{Cu}^{II}$ .<sup>[14]</sup>

The deposition process of silicon is represented by the wide peak between  $-2.5$  and  $-3.2$  V, and we selected a potential of  $-2.9$  V for silicon deposition.

For comparison, cyclic voltammetry of  $1\ \text{mol L}^{-1}$   $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  was done on a simple copper sheet. The voltammograms were recorded between  $-3.5$  and  $-1.0$  V. The lower positive potential limit was chosen to exclude any copper

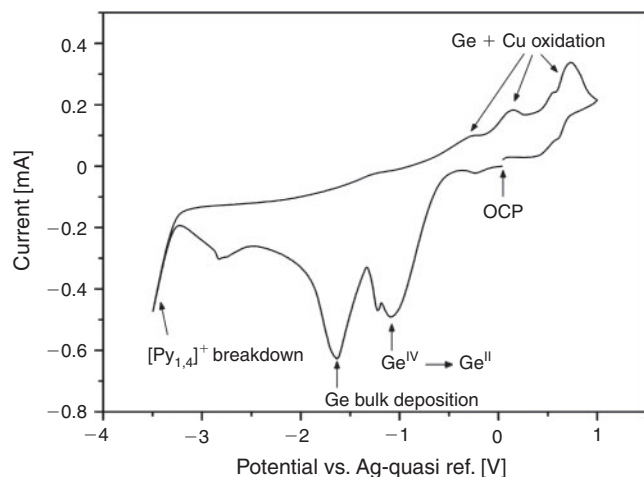
oxidation. Fig. 4 compares the voltammograms of  $1\ \text{mol L}^{-1}$   $\text{SiCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]\text{TFSA}$  on a copper-sputtered membrane and on a copper sheet.

Apart from a slight offset due to the pseudo-reference electrode both cyclic voltammograms (CVs) look quite similar. Therefore, electrochemical interferences caused by the polycarbonate membrane can be excluded.

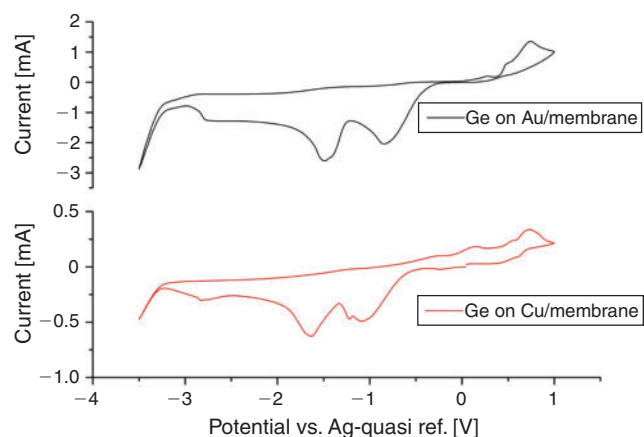
The deposition experiments were carried out as described in the experimental section above with the membrane dipped vertically into the electrolyte. For the first deposition experiment a potential of  $-2.9$  V was applied to the copper-sputtered membrane for 3 h. A black deposit was formed on both sides of the membrane. On one side silicon is deposited inside of the pores of the membrane, additionally, bulk deposition of silicon occurs on the copper-sputtered side. It should be mentioned that the sputtered copper does not adhere perfectly on the membrane as during Si deposition the copper partly loses its adhesion to

the membrane. Nevertheless, silicon nanowires with an average diameter of 97 nm and an average length of  $\sim 500$  nm could be synthesised by this method (Fig. 5).

Some of the wires are free standing on the sputtered copper layer after dissolution of the membrane with dichloromethane



**Fig. 7.** CV of  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA inside of a copper-sputtered (120 nm) PC membrane as working electrode. Scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

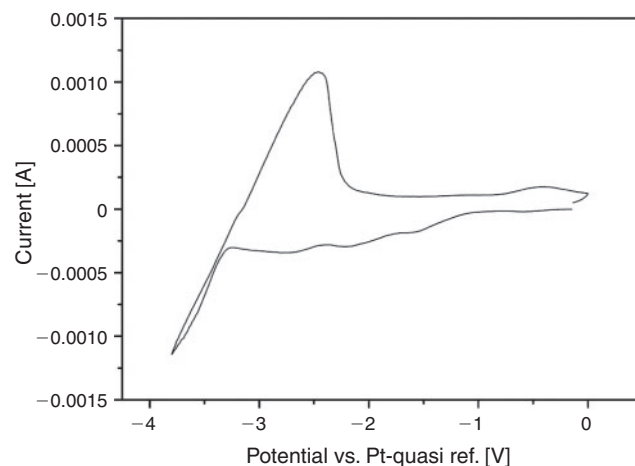


**Fig. 8.** Comparison of  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA inside of the copper-sputtered PC membrane and the gold-sputtered membrane, respectively. Scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Thickness of the sputtered metal film:  $\sim 120 \text{ nm}$ .

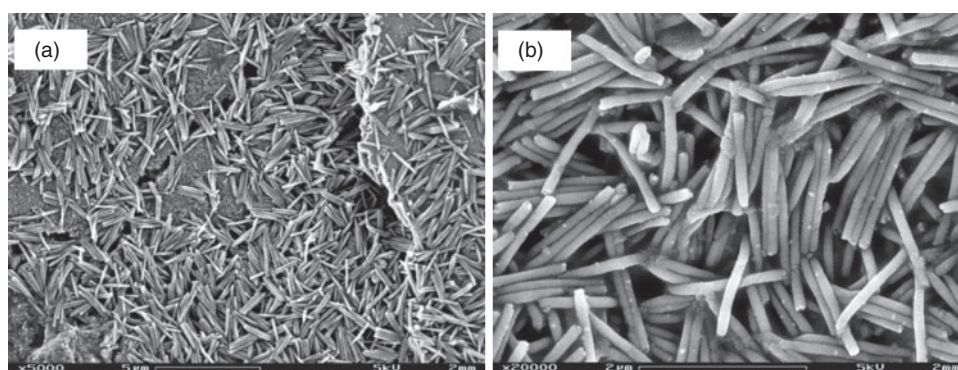
and tetrahydrofuran, whilst most of them lie flat on the surface. Even after a deposition time of three hours the wires did not exceed a length of 500 nm. As an assumption, the growth of the nanowires inside of the pores seems to be limited by the growing concentration gradient. In the next step pulsed deposition was applied to overcome this problem.

Pulsed deposition often leads to a significant improvement compared with potentiostatic deposition. A potential of  $-2.9 \text{ V}$  was applied for 0.2 s followed by a relaxation step at  $-0.5 \text{ V}$  for 0.8 s. This cycle was repeated 2000 times which is equivalent to an overall deposition time of 400 s. During the relaxation step,  $\text{SiCl}_4$  obviously diffuses from the bulk solution to the diffusion layer inside of the membrane, reducing the concentration gradient. As a result the nanowires get considerably longer in a considerably shorter deposition time (Fig. 6).

The SEM images in Fig. 6 show evenly shaped silicon nanowires with an average diameter of 95–100 nm, which correlates well with the nominal pore diameter of the membrane (90 nm). The nanowire assemblies are dense and well adhered to the copper supporting layer. An EDX analysis reveals that, besides Cu and Si, oxygen is also present. This is due to the unavoidable oxidation of silicon during the last preparation step under environmental conditions: after the deposition the membrane was dissolved in tetrahydrofuran, dichloromethane, and acetone outside of the glovebox. Exclusive handling under inert gas conditions (glovebox) minimises oxidation restricting it to the surface.<sup>[15]</sup>

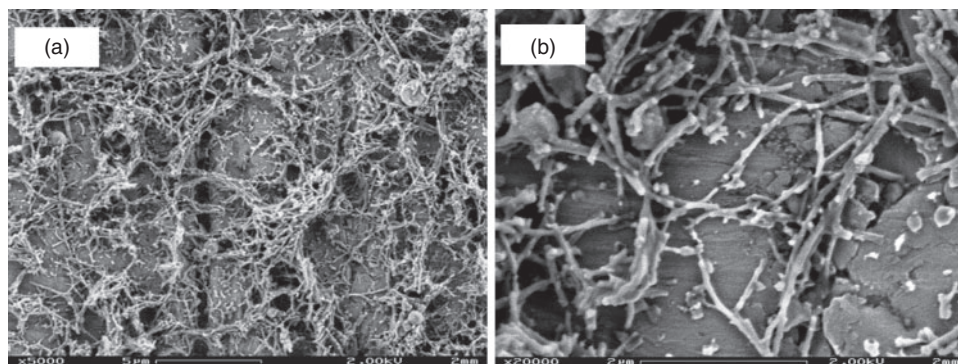


**Fig. 10.** CV of  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSa}$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA inside of copper-sputtered (200 nm) PC membrane as working electrode. Scan rate:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Fig. 9.** SEM images of germanium nanowires prepared by potentiostatic deposition at  $-1.55 \text{ V}$  for 30 min.





**Fig. 11.** SEM images of lithium nanowires prepared by potentiostatic deposition at  $-3.8$  V for 25 min followed by dissolution of the membrane with an organic solvent.

As a conclusion, pulsed deposition allows to control the length of the nanowires by varying pulse parameters. Such silicon nanowire assemblies are of potential interest as anode material in lithium ion batteries.<sup>[8]</sup> The cycling behaviour with conventional and ionic liquid-based electrolytes would give an insight into the performance of such Si nanowires. As these nanowires are, according to our experience, amorphous, it would be interesting to compare their Li alloying/dealloying behaviour with crystalline silicon in the future.

#### Synthesis of Ge Nanowires

With the same experimental setup as described above, germanium was deposited into a copper-sputtered membrane from a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA solution. For this experiment a Pt-wire (99.999%) was used as counter electrode and a Ag-wire was used as quasi-reference electrode, respectively. Fig. 7 shows the cyclic voltammogram of  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{GeCl}_4$  in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA inside of a copper-sputtered PC membrane. The potential was first scanned from the open circuit potential (OCP) in the negative direction down to  $-3.5$  V, and subsequently scanned back to  $+1$  V. The cyclic voltammogram is similar to that one obtained on the gold-sputtered membrane (see Ref. [13]).

The CV shows one reduction process at  $-1.08$  V versus Ag quasi reference electrode ( $\text{Ge}^{\text{IV}}$  to  $\text{Ge}^{\text{II}}$ ) and at  $-1.63$  V a second one due to the bulk deposition of germanium. The origin of a third anodic peak at  $-2.7$  V is unclear and it might be due to ionic liquid adsorption. The decomposition of the  $[\text{Py}_{1,4}]^+$  begins at about  $-3.2$  V. Further, oxidation waves occur between  $\sim -0.5$  and  $\sim +0.5$  V representing the partial oxidation of germanium and copper.<sup>[13]</sup>

Although, both cyclic voltammograms in Fig. 8 reveal a similar electrochemical behaviour of Ge on both copper- and gold-sputtered membranes, there are slight shifts of the reduction peaks which suggest that the electrode material plays a role in the deposition process. The deposition of germanium was carried out under potentiostatic conditions. For this purpose a constant potential of  $-1.55$  V versus Ag quasi-reference electrode was applied to the membrane for 30 min. After this time a black deposit was clearly visible on the membrane. Before analysis of the nanowire deposit with SEM and EDX the membrane was removed with dichloromethane. Despite a good connection of the nanowires with the Cu layer underneath we did not obtain free standing germanium nanowires as they rather lie flat on the surface

(Fig. 9). The wires have a length of  $\sim 2 \mu\text{m}$  and a diameter of  $\sim 95$  nm.

This synthesis delivers an array of nanowires which can be regarded as the first step to the synthesis of free standing germanium nanowires. The EDX analysis reveals that the Ge nanowires are only slightly oxidised at the surface and contain mainly elemental (amorphous) germanium.

#### Synthesis of Li Nanowires: First Attempts

Encouraged by the results of Ge and Si nanowires, we also applied this method to the synthesis of lithium nanowires. For this purpose we used a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSA in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA solution as electrolyte which we have already successfully used for the synthesis of macroporous lithium.<sup>[16]</sup>

The CV in Fig. 10 shows the typical electrochemical behaviour of lithium with only one reduction and oxidation peak for  $1 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSA in  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA. Like in the experiments described before the electrochemistry inside of the membrane unveils no surprise. Next to the peak for lithium bulk deposition, the CV shows several smaller peaks which might be due to upd and alloying processes.<sup>[17]</sup> The deposition was done by applying a constant potential of  $-3.8$  V for 25 min. After that the membrane was dissolved with THF.

These results in Fig. 11 show that it is possible, in principle, to deposit lithium as nanowires. They also show the distribution of disordered nanowires over the surface. Thus, the deposition does not occur in an ordered manner inside of the membrane. As the potential for the deposition is  $-3.8$  V, the lithium deposition takes place together with the decomposition of the ionic liquid, which gives a possible explanation for the disordered growth of lithium. The decomposition of the TFSA ion has already been proven.<sup>[18]</sup>

#### Conclusion

In this paper we have shown a facile route for the electrochemical synthesis of silicon and germanium nanowire assemblies by a template-assisted electrodeposition in the ionic liquid  $[\text{Py}_{1,4}]$  TFSA. With copper-sputtered PC membranes, regularly shaped silicon and germanium nanowires with  $\sim 2 \mu\text{m}$  in length and  $100$  nm in diameter can be obtained. Furthermore it was shown that Li nanowires can – in principle – be made, but the synthesis is affected by ionic liquid decomposition during deposition. The benefit of this preparation method is that it can be performed at moderate temperature under atmospheric pressure.

## Acknowledgement

The SEM and EDX measurements were performed by Silvia Löffelholz. Financial support from the Graduiertenkolleg Energiespeicher und Elektromobilität Niedersachsen (GEENI) is gratefully acknowledged.

## References

- [1] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419. doi:[10.1016/J.JPOWSOUR.2009.11.048](https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.11.048)
- [2] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003. doi:[10.1016/J.JPOWSOUR.2006.09.084](https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.09.084)
- [3] X. H. Liu, L. Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J. W. Wang, J.-H. Cho, S. A. Dayeh, S. T. Picraux, J. P. Sullivan, S. X. Mao, Z. Z. Ye, J. Y. Huang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2251. doi:[10.1021/NL200412P](https://doi.org/10.1021/NL200412P)
- [4] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93. doi:[10.1149/1.1652421](https://doi.org/10.1149/1.1652421)
- [5] J. Li, A. K. Dozier, Y. Li, F. Yang, Y.-T. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A689. doi:[10.1149/1.3574027](https://doi.org/10.1149/1.3574027)
- [6] X. H. Liu, F. Fan, H. Yang, S. Zhang, J. Y. Huang, T. Zhu, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1495. doi:[10.1021/NN305282D](https://doi.org/10.1021/NN305282D)
- [7] V. Chakrapani, F. Rusli, M. A. Filler, P. A. Kohl, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22048. doi:[10.1021/JP207605W](https://doi.org/10.1021/JP207605W)
- [8] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31. doi:[10.1038/NNANO.2007.411](https://doi.org/10.1038/NNANO.2007.411)
- [9] N.-S. Choi, Y. Yao, Y. Cui, J. Cho, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9825. doi:[10.1039/C0JM03842C](https://doi.org/10.1039/C0JM03842C)
- [10] J. W. Wang, Y. He, F. Fan, X. H. Liu, S. Xia, Y. Liu, T. Harris, H. Li, J. Y. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 709. doi:[10.1021/NL304379K](https://doi.org/10.1021/NL304379K)
- [11] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1522. doi:[10.1021/NN204476H](https://doi.org/10.1021/NN204476H)
- [12] C. K. Chan, X. F. Zhang, Y. Cui, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 307. doi:[10.1021/NL0727157](https://doi.org/10.1021/NL0727157)
- [13] R. Al-Salman, J. Mallet, M. Molinari, P. Fricoteaux, F. Martineau, M. Troyon, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6233. doi:[10.1039/B809075K](https://doi.org/10.1039/B809075K)
- [14] A. S. Ismail, S. Zein El Abedin, O. Höfft, F. Endres, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 909. doi:[10.1016/J.ELECOM.2010.04.018](https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2010.04.018)
- [15] F. Bebensee, N. Borissenko, M. Frerichs, O. Hoeffft, W. Maus-Friedrichs, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Z. Phys. Chem.* **2008**, *222*, 671. doi:[10.1524/ZPCH.2008.5315](https://doi.org/10.1524/ZPCH.2008.5315)
- [16] A. Willert, A. Prowald, S. Zein El Abedin, O. Höfft, F. Endres, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1507. doi:[10.1071/CH12343](https://doi.org/10.1071/CH12343)
- [17] L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 11140. doi:[10.1039/B916809E](https://doi.org/10.1039/B916809E)
- [18] P. C. Howlett, N. Brack, A. F. Hollenkamp, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A595. doi:[10.1149/1.2164726](https://doi.org/10.1149/1.2164726)





# Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Endres für die Möglichkeit danken, die Dissertation über dieses spannende Thema in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen.

Bei Silvia möchte ich mich für die viele Ausdauer und Geduld bei der Analyse meiner Proben am REM bedanken und ebenso bei Mark für die XPS-Messungen. Sherif möchte ich für die Hilfestellung beim Erarbeiten der gemeinsamen Veröffentlichungen meinen Dank aussprechen. Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft.

Ein besonderer Dank geht an Jessica, Barbara, Olli und Timo, die mir in den letzten Jahren nicht nur Arbeitskollegen waren, sondern zu guten Freunden geworden sind. Und natürlich geht mein Dank auch an Ria für die Motivation beim Zusammenschreiben der Arbeit.

Meiner Familie möchte ich den größten Dank für die Unterstützung aussprechen, die sie mir in vielfältiger Weise während der vergangenen Jahre entgegengebracht hat und die mir eine große emotionale Stütze waren.